

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 12. Mai 1931

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
BERNHARD NEUMANN, CARL KRÖGER und ERNST FINGAS-Breslau: Die Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen. Mit 2 Figuren im Text. (5. März 1931.)	321
Z. HERRMANN-Prag: Über die Strukturen der Bariumjodid- und Calciumjodidhexahydrate. Vollständige Struktur der Erdalkalihalogenidhexahydrate. Typus $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mit 2 Figuren im Text. (31. März 1931.)	339
VALENTIN KIBEJEV-Moskau: Über eine Dampfdruckbeziehung. Mit 2 Figuren im Text. (25. Februar 1931.)	350
W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE-Hannover: Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. I. Die Bestimmung von Kupferselenit neben den Kupferseleniden. (3. März 1931.)	353
W. GEILMANN-Hannover: Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. II. Bemerkungen zur Aufbereitung der Kupferselenide. (31. März 1931.)	364
FR. W. WRIGGE-Hannover: Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. III. Die Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid. (31. März 1931.)	369
W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE-Hannover: Beiträge zur Kenntnis der Selenide. I. Die Bildung der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung. (31. März 1931.)	375
W. V. BHAGWAT und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Reaktionsordnung zwischen Halogenen und organischen Oxyssäuren oder ihren Salzen. (16. Januar 1931.)	383
PAUL KUBELKA und V. PRISTOUPIL-Aussig a. d. Elbe: Die Hydrolyse des Silikofluoridions. Mit einer Figur im Text. (19. März 1931.)	391
OTTO RUFF und ERNST HANKE-Breslau: Fluor und Ammoniak. Mit einer Figur im Text. (8. März 1931.)	395
J. ARVID HEDVALL und E. GARPING, N. LINDEKRANTZ, L. NELSON-Göteborg: Über die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande. Mit 8 Figuren im Text. (23. März 1931.)	399
WILHELM GEILMANN und WILHELM BILTZ-Hannover-Göttingen: Über die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West-Java). (29. März 1931.)	422
Berichtigung	428

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- Z. KARAOGLANOV und B. SARGOTSCHEW: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. VI. Die Reaktion zwischen Natriumoxalat und Bleihalogeniden. (27. April 1931.)
- O. RUFF und W. MENZEL: Zur Thermochemie des Fluors: Die Bildungswärme des Fluorwasserstoffs, Chlorfluorids und Sauerstofffluorids. (28. April 1931.)
- J. SYRKIN: Über eine Regelmäßigkeit der chemischen Kinetik unimolekularer Reaktionen. (30. April 1931.)
- E. DITTLER und H. HUEBER: Zur Bestimmung kleiner und kleinster Wasser- und Kohlensäure-Mengen in Silikaten. (4. Mai 1931.)
- R. SCHWARZ und J. HALBERSTADT: Das elektrische Leitvermögen kristallisierter und glasiger Silikate aus dem System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. (5. Mai 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Die Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen

VON BERNHARD NEUMANN, CARL KRÖGER UND ERNST FINGAS

Mit 2 Figuren im Text

Die vollständige Zersetzung von Wasserdampf an reinem Kohlenstoff vollzieht sich erst bei Temperaturen oberhalb 1000°. Es würde für technische Zwecke jedoch sehr erwünscht sein, die Wassergasreaktion bei niederen Temperaturen durchführen zu können. Dieser Wunsch hat zu Versuchen geführt durch Zusätze zum Koks die Reaktionstemperatur herunterzusetzen.

Da weiter die Wassergasreaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$ quantitativ nur oberhalb 1200° verläuft, unterhalb dieser Temperatur aber die Reaktion $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ einsetzt und mit fallender Temperatur zunimmt, so würde es auch in den Fällen, in welchen das Wassergas zur Gewinnung von Wasserstoff hergestellt wird, sehr vorteilhaft sein, wenn man bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen arbeiten könnte.

Daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kohlenstoff (Koks, Kohle usw.) und Wasserdampf durch Zusätze oder auch durch Aschebestandteile steigern läßt, ist durch eine Reihe von Arbeiten¹⁾ bereits festgestellt. Eine Aufklärung, in welcher Weise diese Zusätze wirken, ist bis jetzt nicht erreicht, meist auch gar nicht versucht worden. In der vorliegenden Arbeit ist nun der Einfluß von Zusätzen wie Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Uranoxyd, Kaliumcarbonat usw. zu einem geeigneten, möglichst aschefreien Kohlenstoff in bezug auf die Größe der Wasserdampfzersetzung und der dabei entstehenden Reaktionsprodukte näher untersucht und die Wirkungsweise klargelegt worden.

Versuchsanordnung

Bei unseren früheren Versuchen²⁾ über die Einwirkung von Wasserdampf auf verschiedene Kohlesubstanzen wie Holzkohle, Ruß,

¹⁾ K. BUNTE u. A. GIESSEN, Gas- u. Wasserfach 73 (1930), 241; COBB u. MARSON, Engl. Gasjourn. 171 (1922), 39; 175 (1926), 883; COBB u. SUTCLIFFE, Fuel 6 (1927), 450; TAYLOR u. NEVILLE, Journ. Amer. Chem. Soc. 43 (1926), 2055.

²⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. E. FINGAS, Gas- u. Wasserfach 74 (1931) (noch nicht erschienen.)

Graphit usw. hat sich herausgestellt, daß Elektrographit von Acheson (mit 0,4% Asche) ein für vorliegende Versuche sehr gut geeigneter Kohlenstoff ist.

Weiter hatten die Versuche ergeben, daß die Verwendung eines mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffstroms, mit welchem fast alle früheren Arbeiten durchgeführt worden sind, für diesen Zweck recht ungeeignet ist. Einerseits ist mit dem Wasserdampf-Stickstoffgemisch nicht die nötige Genauigkeit zu erreichen, und andererseits müssen durch die Verdünnung des Wasserdampfes mit Stickstoff, da die Reaktionen bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenstoff druckabhängig sind, Verschiebungen in der Zusammensetzung des erhaltenen Wassergases eintreten.

Da ferner die Ergebnisse von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, der Menge, sowie der Oberflächenbeschaffenheit des

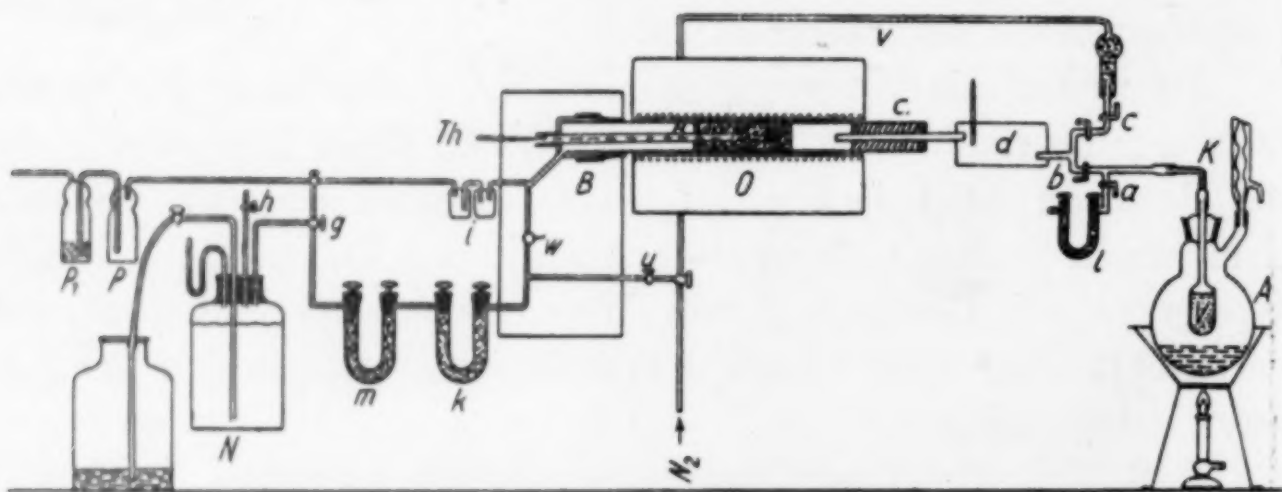


Fig. 1

Kohlenstoffs beeinflußt werden, so muß versucht werden, diese Faktoren möglichst konstant zu halten. Das ließ sich schließlich in der in Fig. 1 wiedergegebenen Apparatur zufriedenstellend erreichen.

Der zur Reaktion verwendete Elektrographit füllte auf eine Strecke von 20 cm den mittleren Teil des Porzellanrohres, welches in einem Chromnickeldrahtwiderstandsofen *O* eingebaut war und auf Temperaturen bis 1000° gebracht werden konnte. Die Graphitmasse wurde durch eine Graphitscheibe *R* gehalten, durch welche das Schutzrohr des Platin-Platinrhodium-Thermoelements hindurchging.

Die Erzeugung eines konstanten Wasserdampfstromes bei so geringen Strömungsgeschwindigkeiten, daß nur 1 Liter Wasserdampf in der Stunde über die Kontaksubstanz ging, machte zunächst erhebliche Schwierigkeiten.

Durch Verbrennen von Wasserstoff über Kupferoxyd konnte der beabsichtigte Zweck nicht erreicht werden. Wohl verlief in den ersten

3—4 Stunden die Verbrennung quantitativ, sie wurde dann aber unvollständig, indem 3—5% unverbrannter Wasserstoff im Wasserdampf auftraten, obgleich noch genügend unreduziertes Kupferoxyd vorhanden war.

Brauchbar für den gewünschten Zweck erwies sich die Vereinigung von Knallgas über Kontaksubstanzen unterhalb der Explosionsgrenze¹⁾, aus praktischen Gründen kam jedoch eine andere Methode zur Anwendung, die Verdampfung von Wasser aus einem adiabatischen Kolben bei der Temperatur einer konstant siedenden Flüssigkeit unter dem Druck einer Staukapillare.²⁾

In der nebenstehenden Apparatskizze ist *A* der adiabatische Kolben, es ist ein mit einem Rückflußkühler versehener Rundkolben, in welchem ein an einer Kapillare *K* angesetztes Verdampfkölbchen *V* eingeschliffen ist. Bei einem Durchmesser der ellipsenförmigen Staukapillare *K* von $a = 0,1$; $b = 0,2$ mm und einer Länge von 100 mm verdampften in 1 Stunde aus dem Kölbchen im Dampfraum von siedender, wäßriger Ameisensäure 0,885 g Wasser, im Dampfraum von siedendem Toluol 1,48 g Wasser/Std., entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 1100 cm^3 bzw. $1840 \text{ cm}^3/\text{std.}$ Eine geringe Änderung des Kapillardurchmessers änderte auch die verdampften Wassermengen, so daß bei einer Ersatzkapillare von 0,11 und 0,22 mm im Dampfraum von Ameisensäure, in dem auch die nachfolgenden Versuche durchgeführt worden sind, 0,98 g Wasser verdampften.

Die Verdampfung ging ganz gleichmäßig vor sich, nur beim Anheizen traten bisweilen Abweichungen auf. Deshalb wurden bei den Versuchen die in der ersten Stunde verdampften Wassermengen bei geschlossenem Hahn *b* in einem Chlorcalciumrohr *l* aufgefangen und zurückgewogen. Zwischen dem adiabatischen Kolben und dem Reaktionsrohr war ein Überhitzer *d* eingeschaltet, um die Kondensation des Wasserdampfes auszuschließen. Das Ende *C* des Reaktionsrohres war innen mit einem durchbohrten Messingzylinder ausgefüllt, in welchen das vom Überhitzer kommende Rohr eingepaßt war. An das Ende *B* des Reaktionsrohres schloß sich die Einstell- und die Absorptionsapparatur an. Um auch eine Kondensation des Wasserdampfes vor dem Eintritt in die Absorptionsgefäße zu vermeiden, wurde der Teil *B* auf einer Temperatur von 120° gehalten. Der Abschluß des Reaktionsrohres bestand aus einer Messingkappe

¹⁾ C. KRÖGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 73.

²⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. E. FINGAS, l. c.

mit einer Durchführung für das Thermoelement, welche mit einem Gummiring abgedichtet war. An diese Kappe schloß sich ein gabelförmiges Kapillarrohrstück aus Messing mit einem Hahn *w* an, welches ebenfalls auf der Temperatur von 120° gehalten wurde.

Während der Einstellung strömte das Gasgemisch durch die Gasfalle *i* zur Abscheidung des nicht umgesetzten Wassers und durch einen mit Barytlösung beschickten Blasenähler, welcher den Reaktionsbeginn anzeigte. Während der Versuchsdauer ging das Gasgemisch durch die Absorptionsgefäße (*k*: Chlorcalcium, *m*: Natronkalk) zur Absorption des nicht umgesetzten Wassers und der entstandenen Kohlensäure. Der Gasrest wurde in der Niveauflasche *N* aufgefangen.

Die Absorptionsgefäße wurden stets mit Stickstoff gefüllt, gewogen. Deshalb wurde nach dem Versuche durch die Leitung *u* mit Stickstoff nachgespült, auch deshalb, um restliches Wasser und Kohlensäure in die Absorptionsgefäße zu bringen.

Die Niveauflasche *N* war mit Kochsalzlösung gefüllt. Zur Analyse des aufgefangenen Gasgemisches wurde eine bestimmte Menge durch Hahn *H*, in ein mit Kochsalzlösung gefülltes Gassammelgefäß gedrückt, um jede Beimischung von Luft auszuschließen. Bei der Analyse ist zu berücksichtigen, daß das Gasvolumen in der Niveauflasche auch den Stickstoff aus den Absorptionsgefäßen enthält.

Die Schlußwaschflaschen *p* und *p*₁ verhinderten das Eindringen von feuchter Luft in die Apparatur.

Versuchsausführung

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Apparatur durch die Leitung *v* mit Stickstoff gefüllt, womit erreicht werden sollte, daß der bei der Gasanalyse gefundene Sauerstoff, tatsächlich nur aus zersetztem Wasserdampf stammt. Während der elektrische Ofen *O* und der Überhitzer *d* auf konstante Temperatur gebracht wurden, wurde das aus dem adiabatischen Kolben verdampfte Wasser im Chlorcalciumrohr *l* aufgefangen, dann wurde der Hahn *a* geschlossen, *b* geöffnet und der Wasserdampf über den Graphitkontakt geleitet. Das Gasgemisch ging etwa 1 Stunde lang durch die Einstellapparatur, dann 1 Stunde lang durch die Absorptionsapparatur. Nach Beendigung des Versuches gehen die Gase bei geschlossenem Hahn *w* wieder durch die Einstellapparatur, die Absorptionsgefäße werden (bei abgeschalteter Niveauflasche *N*) mit Stickstoff durchspült und gewogen. Das aufgefangene Gasvolumen wird durch Wägen der verdrängten Salzlösung bestimmt.

Es wurden bei jeder Temperatur zwei Versuche mit je 1 Stunde Zwischeneinstellung gemacht, und erst, wenn die Werte für Wasser, Kohlensäure und Restgas übereinstimmten, wurde der Ofen auf die nächst höhere Temperaturstufe gebracht.

Versuchsergebnisse

Mit dieser Versuchsanordnung sind eine Reihe Versuche an reinem Graphit und an solchen mit verschiedenen Zusätzen angestellt worden, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Zu den Überschriften der Spalten ist folgendes zu bemerken. Die bei der Reaktionstemperatur t über den Kohlenkontakt geleiteten Wasserdampfmen gen M ergeben sich aus dem Gewichtsverlust des Verdampfungskölbchens V nach Abzug der in der ersten Stunde mit Chlorcalcium aufgefangenen Wassermenge. Die in der Stunde verdampfte Wassermenge ist dann $= M/\text{Std.} = m$. Die Spalten m_u und m_p geben die umgesetzten Wassermengen in Gramm und in Prozenten an. Die aus dem umgesetzten Wasser entstandenen Kubikzentimeter $v_{(\text{Ind})}$ der einzelnen Gase ergeben sich aus den durch die Gasanalyse ermittelten Prozentzahlen a des aufgefangenen Gasgemisches V (0°/760 mm) nach der Gleichung:

$$v'_{(\text{Ind})} = \frac{a \cdot V}{100} \quad \text{und} \quad (V - v'_{\text{N}_2}) : v'_{(\text{Ind})} = V : v_{(\text{Ind})},$$

wo der Index sich auf die entsprechenden Gase CO, H₂, CH₄, O₂ und CO₂ bezieht, $V_w [= \sum_1^5 v_{(\text{Ind})}]$ ist die gesamte während des Versuches erhaltene Gasausbeute (0°/760 mm). Aus der Beziehung $\frac{v_{(\text{Ind})}}{V_w} \cdot 100$ ergibt sich die prozentische Zusammensetzung des aus der Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff erhaltenen wahren Wassergases V_w .

Zum besseren Vergleich der Wirkungsweise der einzelnen mit Zusätzen versehenen Graphitproben sind in den letzten Spalten der Tabelle noch die prozentischen Sauerstoff- bzw. Wasserstoffausbeuten, bezogen auf die Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmengen des hereingeschickten Wasserdampfes angegeben.

Diese Ausbeuteprocente P sind wie folgt errechnet:

$$P_{(\text{für H}_2 \text{ oder O}_2)} = \frac{x_{(\text{Ind})}}{x'_{(\text{H}_2 \text{ oder O}_2)}} \cdot 100,$$

wo $x_{(\text{Ind})} = v_{(\text{Ind})} \cdot \frac{M}{MV}$ ist. M = Molgewicht an H_2 bzw. O_2 des einzelnen Gases; MV = Molvolumen = 22410 cm^3

$$x'_{(\text{Ind})} \text{ ist } = \frac{2 \cdot m}{18} \text{ für } \text{H}_2 \text{ und } = \frac{16 \cdot m}{18} \text{ für } \text{O}_2.$$

Versuche an Graphit

Die Versuche 1—7 der Tabelle 1 beziehen sich auf die Wasserdampfzersetzung an einem ziemlich reinen Graphit mit nur 0,4% Asche, von 1—2 mm Korngröße. Die Schichtlänge des Graphits betrug bei 30 g Substanz 20 cm. Die zugesetzten Katalysatormengen bei den Versuchen 8—26 betrugen stets 8% der Graphitmenge (also = 2,4 g). Die Versuche 5—7 sind mit einer etwas größeren Strömungsgeschwindigkeit von 0,98 g Wasser/Std. gemacht. Man sieht, daß die umgesetzten Wasserdampfmengen durch diese geringe Änderung der Strömungsgeschwindigkeit nicht erheblich beeinflußt werden. Die Einwirkung von reinem Wasserdampf auf Graphit beginnt bei etwa etwa $643^{\circ 1)}$, bei etwa 1000° erreicht der Umsatz 100%. Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit (wie bei Versuch 5—7) beginnt die Einwirkung bei 650° . Die gebildete Methanmenge erreicht bei 970° etwa 10% des hereingeschickten Wasserstoffs, die Kohlensäure erreicht bei 875° ihr Maximum mit 13% bezogen auf den Sauerstoffgehalt des hereingeschickten Wassers. Die Abnahme der Kohlensäure beruht darauf, daß bei höherer Temperatur das Gleichgewicht der Reaktion $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ zur rechten Seite verschoben wird.

Versuche an Graphit mit 8 % Eisenoxyd

Eisenoxyd (8% der Kohlenmenge) wurde mit dest. Wasser aufgeschlämmt und der Graphit in diese Aufschlämmung eingetragen. Das Ganze wurde unter sorgfältigem Umrühren eingedampft und im Trockenschrank getrocknet. Die an diesem Kontakt erhaltenen Umsetzungen sind in den Versuchsreihen 8—11 wiedergegeben. Im Gegensatz zu den Werten an reinem Graphit sind diese zu niedriger Temperatur verschoben, auch weisen die Kohlensäuremengen bis 870° kein Maximum auf.

Der Gleichgewichtszustand wurde schon in 2 Stunden erreicht, während bei den früheren Versuchen mit Wasserdampf im Stickstoffstrom²⁾ 9 Stunden gebraucht wurden. Nach Abschluß der Versuchs-

¹⁾ Nach E. GRÜNERT, Journ. prakt. Chem. 122 (1929), 1 bei 600° .

²⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. E. FINGAS, l. c.

Tabelle 1

Nr.	Kontakt- substanz	Reak- tions- beginn °C	t	m	m _u	m _p	CO ₂ g	Auf- gefang. Gas cm ³ V red.	v _(Ind)				Σ v _(Ind) = V ^w			°/o O ₂ -Ausbeute erhalten als			°/o H ₂ - Ausbeute erhalten als		
									CO ₂	CO	O ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	O ₂	CO ₂	CO	O ₂	H ₂	CH ₄
1	Graphit	643	673	0,8750	0,0310	3,5	0,0150	76,9	7,6	9,4	4,4	63,1	0,0	84,5	0,86	0,81	1,40	0,86	0,81	5,80	0,00
2	"		773	0,8750	0,1050	12,3	0,0890	175,3	45,3	36,3	0,0	130,7	8,3	220,6	3,34	0,00	8,30	3,34	0,00	12,00	1,52
3	"		873	0,8750	0,2362	27,1	0,1352	443,2	68,8	153,4	0,0	258,0	31,8	512,0	14,04	0,00	12,65	14,04	0,00	23,68	5,80
4	"		973	0,8750	0,8350	95,9	0,0960	1973,1	48,9	945,1	0,0	960,0	68,8	2022,0	86,74	0,00	9,00	86,74	0,00	88,12	9,98
5	"	650	770	0,9800	0,1156	11,8	0,1155	186,0	53,7	39,0	0,0	138,8	8,2	239,7	3,20	0,00	8,00	3,20	0,00	11,40	1,30
6	"		870	0,9800	0,2681	27,4	0,1520	497,5	77,4	169,0	0,0	292,2	35,3	574,9	13,86	0,00	12,70	13,86	0,00	23,93	5,70
7	"		970	0,9800	0,9620	97,4	0,1070	2260,2	54,5	1047,0	0,0	1120,0	66,2	2314,7	88,02	0,00	8,90	88,02	0,00	89,71	8,65
8	Graphit + 8°/o Fe ₂ O ₃	602	672	0,8920	0,0605	6,6	0,0418	139,2	21,3	31,9	0,0	103,2	4,1	160,5	2,87	0,00	3,85	2,87	0,00	9,30	0,70
9	"		772	0,8920	0,1800	20,2	0,1250	288,7	63,7	94,1	0,0	183,0	11,6	352,4	8,47	0,00	11,50	8,47	0,00	16,60	2,20
10	"		872	0,8920	0,6980	77,4	0,2910	1373,4	148,2	561,6	0,0	763,7	48,1	1521,6	50,60	0,00	26,70	50,60	0,00	68,80	8,57
11	8°/o Fe ₃ O ₄		769	0,8985	0,1850	20,6	0,1300	295,4	66,2	96,6	0,0	187,0	11,8	361,6	8,62	0,00	11,84	8,62	0,00	16,80	2,20
12	Graphit + 8°/o CuO	441	571	0,8780	0,0441	5,3	0,0300	79,8	15,3	12,5	2,2	65,1	0,0	95,1	1,12	0,40	2,80	1,12	0,40	5,96	0,00
13	"		671	0,8780	0,1263	14,4	0,1070	170,7	54,5	45,8	0,0	120,9	3,8	225,2	4,20	0,00	10,00	4,20	0,00	11,10	0,70
14	"		771	0,8780	0,2680	30,5	0,1755	418,6	89,4	145,0	0,0	262,7	10,9	508,0	13,27	0,00	16,40	13,27	0,00	24,04	1,59
15	"		871	0,8780	0,8660	98,7	0,1870	1938,3	95,1	910,0	0,0	964,0	64,3	2033,4	83,20	0,00	17,40	83,20	0,00	88,19	9,41
16	Graphit + 8°/o Cr ₂ O ₃	579	719	0,9735	0,1750	18,6	0,1125	303,9	57,3	100,0	0,0	192,1	11,2	361,2	8,31	0,00	9,50	8,31	0,00	15,91	1,91
17	"		869	0,9735	0,6820	70,1	0,2705	1408,9	137,8	580,0	0,0	800,4	28,5	1546,7	46,77	0,00	22,80	46,77	0,00	66,04	4,71
18	Graphit + 8°/o U ₃ O ₈		673	0,9855	0,0725	7,3	0,0450	119,9	22,9	38,0	2,3	78,9	0,0	142,8	3,10	0,40	3,70	3,10	0,40	6,50	0,00
19	"		773	0,9855	0,3200	32,5	0,2670	474,9	136,0	130,0	0,0	320,1	31,2	610,9	10,60	0,00	22,20	10,60	0,00	26,09	5,10
20	"	623	873	0,9855	0,8400	85,2	0,3240	1711,0	165,0	719,6	0,0	414,9	77,4	1876,0	58,65	0,00	26,90	58,65	0,00	74,49	12,40
21	Graphit + 8°/o Al ₂ O ₃		672	1,0030	0,0448	4,5	0,0320	91,0	16,3	17,3	4,9	55,8	0,0	107,3	1,40	0,80	2,60	1,40	0,80	4,50	0,00
22	"		772	1,0030	0,1640	16,4	0,1265	236,9	64,4	76,0	0,0	153,7	9,4	301,3	6,13	0,00	10,40	6,13	0,00	12,37	1,51
23	"		872	1,0030	0,8280	82,8	0,3590	1588,6	182,8	660,0	0,0	857,7	70,9	1771,4	53,14	0,00	29,40	53,14	0,00	69,06	11,40
24	Graphit + 8°/o K ₂ O	544	574	0,9975	0,0762	7,6	0,0500	141,3	25,5	37,8	6,6	96,9	0,0	166,8	3,00	1,10	4,10	3,00	1,10	7,80	0,00
25	"		674	0,9975	0,6630	66,3	0,5205	1010,8	265,1	283,0	0,0	684,8	42,7	1275,9	22,65	0,00	42,50	22,65	0,00	54,84	6,88
26	"		774	0,9975	0,9905	99,1	0,0400	2412,5	20,4	1200,0	0,0	1165,0	53,5	2432,9	96,10	0,00	3,34	96,10	0,00	93,39	6,85

reihe zeigte sich, daß die rote Farbe des eingebrachten Eisenoxyds verschwunden war. Das Eisenoxyd stellt sich bei jeder Temperatur selbsttätig auf eine bestimmte Oxydationsstufe ein; es muß also auch ein Graphit, den man von vornherein mit Eisenoxyduloxyd versetzt, dasselbe Ergebnis erbringen, wie wenn Eisenoxyd zugesetzt wurde. Ein Versuch bei 769° bestätigte das. Bei einem solchen Versuche bei 569° wurde eine Gasentwicklung beobachtet, welche allmählich aufhörte; sie erwies sich als Wasserstoff, der bei der Oxydation des Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 frei wurde.

Versuche an Graphit mit 8% Kupferoxyd

Bei diesen Versuchen wurde eine Reduktion des Kupferoxydes zu rotem Oxydul und metallischem Kupfer beobachtet. Der Reaktionsbeginn lag bei 420°, die Umsetzung nahm aber bis 650° nur langsam zu, sie war jedoch bei 871° fast vollständig.

Versuche an Graphit mit 8% Chromoxyd, Uranoxyd und Aluminiumoxyd

Der Reaktionsbeginn an Kontakten mit diesen einzelnen Zusätzen steigt vom Chromoxyd¹⁾ mit 579° über das Uranoxyd zum Aluminiumoxyd²⁾ mit 632° an. Der weitere Verlauf der Umsetzung ist aus Tabelle 1 und der graphischen Aufzeichnung, Fig. 2, zu entnehmen. Beim Chromoxyd entsteht nur ungefähr halb soviel Methan wie bei den anderen Zusätzen.

Versuche an Graphit mit 8% Kaliumoxyd

Das Kaliumoxyd wurde dem Graphit in Form von Kaliumcarbonat beigemischt. Die Umsetzung beginnt bei 550°; die umgesetzten Mengen steigen, wie die Versuche 24—26 zeigen, sehr stark an; bei 774° wird schon fast vollkommene Umsetzung erreicht. Die Verbesserung der Umsetzung gegenüber reinem Graphit ist außerordentlich groß. Auffällig ist bei diesen Versuchen der Verlauf der Kohlenoxyd- und Methanbildung. Die Kohlensäuremengen erreichen bei 685° ein deutliches Maximum mit 44%; die Methanbildung bleibt von 674—774° konstant.

Graphische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

Um die Wirksamkeit der zugesetzten Metalloxyde auf die Wasserdampfzersetzung besser übersehen zu können, sind die erhaltenen

¹⁾ Verwendet wurde grünes Chromoxyd mit etwa 3 Mol H_2O .

²⁾ Aluminiumchloridlösung mit NH_3 gefällt und das $\text{Al}(\text{OH})_3$ nicht über 300° erhitzt.

Resultate der Tabelle 1 in ein Diagramm eingezeichnet. Bei der Umsetzung des Wasserdampfes entstehen aus 1 Mol Wasser x Mole

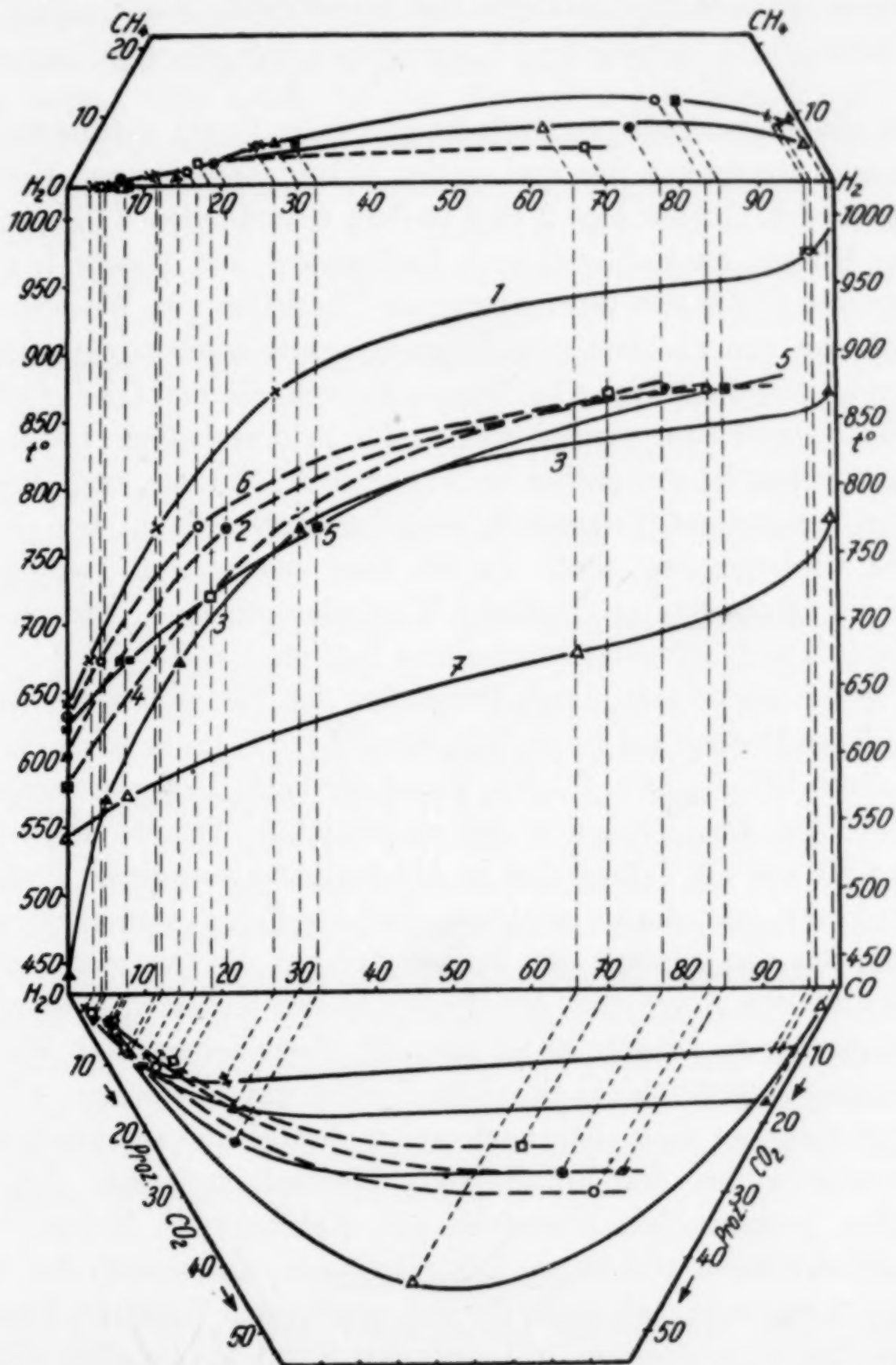


Fig. 2. \times Graphit; \bullet Graphit + 8% Eisenoxyd; \blacktriangle Graphit + 8% Kupferoxyd;
 \blacksquare Graphit + 8% Uranoxyd; \circ Graphit + 8% Aluminiumoxyd;
 \square Graphit + 8% Chromoxyd; \triangle Graphit + 8% K_2O als Kaliumcarbonat

Kohlenoxyd und y Mole Kohlendioxyd, ferner gleichzeitig u Mole Methan und v Mole Wasserstoff. Es wird also die prozentische Menge an Kohlenoxyd (x_1), Kohlendioxyd (y_1) und nicht umgesetzten

Wasser (z_1) bezogen auf Sauerstoff gleich 100 sein, ebenfalls die prozentische Menge an Methan (u_1), Wasserstoff (v_1) und nicht umgesetztem Wasserdampf bezogen auf Wasserstoff. Also:

$$x_1 + y_1 + z_1 = 100 \quad \text{und} \quad u_1 + v_1 + z_1 = 100.$$

In einem gleichseitigen Dreiecke gibt jeder Punkt eine bestimmte Zusammensetzung von den drei an den Ecken aufgetragenen Komponenten wieder. In der Fig. 2 sind in dem Grunddreiecke die prozentischen Mengen an Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser bezogen auf Sauerstoff, die sich beim langsamen Überleiten von Wasserdampf über die mit den Zusätzen versehenen Graphite ergeben, eingetragen. Man erhält auf diese Weise bestimmte Kurven, die von der H_2O -Ecke ausgehend, mehr oder weniger weit in das Feld verlaufen. Gleichfalls erhält man für die prozentischen Wasserstoff-, Methan- und Wassermengen, bezogen auf Wasserstoff, ähnliche Kurven, die in dem oberen Dreieck wiedergegeben sind. Da bei einer bestimmten Temperatur die nicht umgesetzte prozentische Wasserdampfmenge, bezogen auf Wasserstoff und Sauerstoff über einem bestimmten Katalysator konstant ist, so erhält man durch Projektion der Feldpunkte im oberen und unteren Dreieck auf die H_2O - H_2 bzw. H_2O - CO -Linie durch Gerade parallel der CH_4 - H_2 bzw. CO - CO_2 -Kante für beide Dreiecke denselben Maßstab, der den Prozents des umgesetzten Wassers entspricht. Trägt man nun die Temperatur in Abhängigkeit von diesen Punkten auf, so erhält man die im mittleren Teil der Fig. 2 wiedergegebenen Kurven, die den Einfluß der Temperatur auf die Wasserdampfzerlegung an der Kohle mit den verschiedenen Zusätzen wiedergibt. Aus dem ganzen Diagramm ist also die Verschiebung der Wasserdampfzerlegung durch die einzelnen Zusätze gut zu ersehen. Gleichzeitig gestattet es aber auch noch weiter die bei den entsprechenden Temperaturen aus der umgesetzten Wasserdampfmenge sich ergebenden prozentischen Kohlendioxyd-, Kohlenoxyd-, Methan- und Wasserstoffmengen abzulesen. Ein Diagramm, das sowohl den Einfluß der Temperatur, als auch die sich ergebenden Umsätze, bezogen auf die fünf Komponenten, wie auch den Katalysatoreinfluß wiedergibt, läßt sich nur auf diese Weise erhalten. Die Angabe der prozentischen Zusammensetzung des unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Gasgemisches in Tabellen (wie man es in Arbeiten dieser Art meistens vorfindet), ist sehr unübersichtlich und führt auch zu wenig anschaulichen Diagrammen.

In dem Diagramm geben die Kurve 1 die Zersetzung des Wasser-

dampfes an reinem Graphit, die Kurve 2 an Graphit mit Eisenoxyd, 3, 4, 5, 6, 7 an Graphit mit Kupferoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd, Aluminiumoxyd und Kaliumcarbonat wieder. Man sieht aus dem Diagramm, daß von den oxydischen Katalysatoren Kupferoxyd am besten wirkt. Wie schon bei den Versuchen mit Kupferoxyd und Eisenoxyd angegeben wurde, war eine Reduktion der Oxyde eingetreten. Kupferoxyd muß also leichter durch Kohle reduziert werden, als Eisenoxyd. Die Kurve der Uranoxyde liegt bei höheren Temperaturen zwischen der des Kupferoxydes und Eisenoxydes. Daß jedoch nicht nur diese chemischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge eine Rolle spielen, ergibt sich aus der Lage der Kurven für Aluminiumoxyd und Chromoxyd, die nicht sehr erheblich von der des Eisenoxydes abweichen. Der Grund für die Wirksamkeit dieser beiden Oxyde wird weiter unten angegeben. Den größten Einfluß ergibt der Zusatz von Kaliumcarbonat, der durch die Kurven 7 wiedergegeben ist.

Der Zusatz von Kupferoxyd und Uranoxyd zum Graphit verschiebt die Graphitkurve zur CO_2 -Ecke hin. Hier findet also eine Überführung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd statt. Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd ändert sich stark mit zunehmender Temperatur. Hingegen tritt bei Zusatz von Chrom-, Eisen- und Aluminiumoxyd wohl auch gegenüber reinem Graphit eine stärkere Erhöhung der Kohlensäureausbeute ein, das Verhältnis Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd steigt jedoch nur in engeren Grenzen an. Ganz anders dagegen verläuft die Kurve des Graphits mit Kaliumcarbonat. Hier findet mit steigender Temperatur zuerst eine starke Verschiebung zur Kohlensäurebildung hin statt, um daraufhin bei weiter steigender Temperatur um so stärker zur Kohlenoxydbildung zu führen. Bei 774° sind nur noch 3% Kohlendioxyd neben 1% unzersetzttem Wasserdampf vorhanden.

Reaktionsgleichungen

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Graphit ergibt bei den von uns gewählten Strömungsgeschwindigkeiten neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff als Reaktionsprodukt bei unteren Temperaturen noch Sauerstoff, bei höheren Temperaturen Methan. Auch H. BAHR¹⁾ stellte bei Untersuchungen über das Wassergasgleichgewicht an Katalysatoren zwischen 200 — 450° fest, daß bei

¹⁾ Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle 8 (1928), 219.

geringer Strömungsgeschwindigkeit eine weitere Reduktion des Kohlenoxydes durch Wasserstoff zu Methan eintritt.

Bei der Wasserdampfeinwirkung auf Kohle können sich folgende Reaktionen vollziehen:

1. $C + H_2O = CO + H_2$.
2. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$.
3. $2C + 2H_2O = CO_2 + CH_4$.

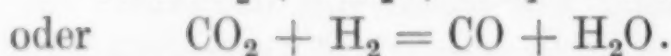
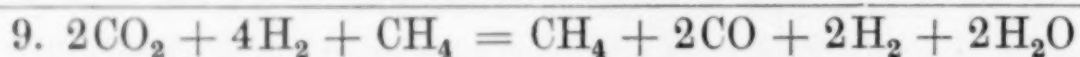
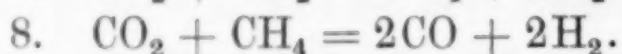
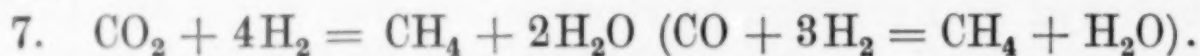
Weiter kann noch eine Einwirkung der Reaktionsprodukte auf die Kohle eintreten nach den Gleichungen:

4. $C + 2H_2 = CH_4$.
5. $C + CO_2 = 2CO$.
6. $C + CH_4 = C_2H_4$.

Die Einwirkung von Wasserstoff auf Kohle unter Bildung von Kohlenwasserstoffen läßt sich allgemein durch die Gleichung $n C + (n + 1) H_2 = C_n H_{2n+2}$ wiedergeben, jedoch sind die höheren Glieder von Äthan ab unter den gewählten Bedingungen instabil. Die an der Holzkohle beobachtete Äthylenbildung kann auch nach Gleichung (6) erfolgen.

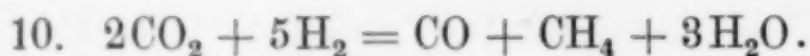
Acetylen wird mit zunehmender Temperatur immer instabiler, besonders gegenüber Metallkatalysatoren. Man kann es also bei höherer Temperatur nur bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten aus Kohle und Wasserstoff bzw. Methan erhalten.¹⁾

Schließlich kann sich im Gasraume folgendes Gleichgewicht einstellen:



Das Methan tritt also nur intermediär im Gasgleichgewicht auf. Es ist eine Zwischenstufe, die bei Gleichgewichtseinstellung im Gasraum nicht auftreten darf. Sein Auftreten wird jedoch auch beim Wassergasgleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ ²⁾ über Katalysatoren beobachtet, weil bei diesen Temperaturen die Geschwindigkeit der Reaktion (8) durch den Katalysator nicht genügend beschleunigt wird.

Da im Gasraum über dem Kohlekontakt Kohlenoxyd, Methan, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Wasserdampf vorhanden sind, könnte sich zwischen diesen Gasen ein Gleichgewicht einstellen gemäß der Gleichung:



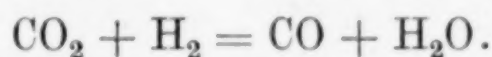
¹⁾ K. PETERS, Z. angew. Chem. **43** (1930), 855.

²⁾ B. NEUMANN u. G. KÖHLER, Z. Elektrochem. **34** (1928), 226.

Da aber andererseits Methan nur ein intermediäres Zwischenprodukt ist, so ergeben sich für diese Gleichungen aus den Versuchswerten der Tabelle 9 keine Konstanten. Bezogen auf das Wassergasgleichgewicht $K = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2}$ ergeben die molaren Gasmengen über Graphit, der mit Eisen-, Uran- und Aluminiumoxyd versetzt ist, in erster Annäherung bei 773° die Wassergaskonstante. Unter Vernachlässigung des Methans ergibt sich für K bei Eisen 1,20, Aluminium 0,91, Uran 0,86.

Die rechnerisch ermittelte Konstante für diese Temperatur beträgt 1,1. Während sich also bei dieser Temperatur über diesen Kontakten auch im Gasraum ein Gleichgewichtszustand einzustellen beginnt, sind bei anderen Zusätzen und Temperaturen die Werte für die Konstanten stets zu hoch. Das beruht darauf, daß die Zusätze viel weniger auf die Gleichgewichtseinstellung der Gasphase einwirken, als vielmehr die primären Reaktionen 1—3 bzw. auch 4—6 beschleunigen. Unterhalb 900° findet also bei der Kohle und auch bei den mit Zusätzen versetzten Kohlen keine Einstellung des Wassergasgleichgewichtes im Gasraum statt. Auch W. FALKE¹⁾ fand, daß die Gaszusammensetzung $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ unterhalb 750° nicht mehr den Gleichgewichtskurven folgt.

Die aktivierende Wirkung der Zusätze bei niedriger Temperatur beruht also auf einer Beschleunigung der direkten Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle. Die Zusätze sind also nicht auch gleichzeitig Katalysatoren für die Wassergasreaktion



Über die Lenkung der Einwirkung des Wasserdampfes durch die Zusätze auf die Kohle nach den Gleichungen (1)—(6) und die dadurch entstehende verschiedene Ausbeute an Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan bei den entsprechenden Temperaturen gibt das schon vorher besprochene Kurvenblatt (Fig. 2) Aufschluß.

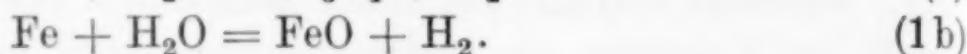
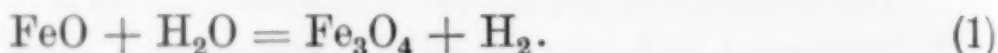
Die Wirkung der einzelnen Zusätze

Nach G. TAMMANN und A. SWORYKIN²⁾ „wird die Reduktion eines Metalloxydes durch Kohle erst dann eintreten können, wenn der Sauerstoffdruck über dem Metalloxyd einen gewissen kleinen Wert erhält, bei einer Temperatur, die oberhalb des Beginns der Kohleverbrennung liegt. Ist der Sauerstoffdruck des Oxydes schon bei

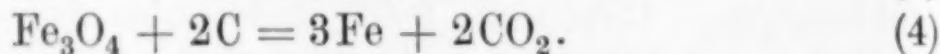
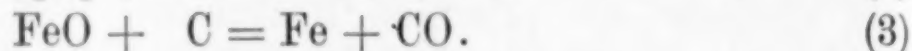
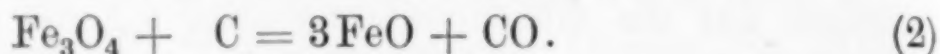
¹⁾ W. FALKE, Z. Elektrochem. **33** (1927), 10.

²⁾ G. TAMMANN u. A. SWORYKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 62.

einer Temperatur tiefer, als die des Beginns der Kohleverbrennung beträchtlich, so wird eine stärkere Steigerung der Reaktion erst bei der Temperatur der Kohleverbrennung eintreten.“ Der Beginn der Spaltung des Oxydes wird durch die Gegenwart der Kohle beschleunigt, weil durch die Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd der Sauerstoffdruck erniedrigt wird. Dieses trifft für die katalytische Wirkung des Kupfer-, Eisen- und Uranoxydes zu. Nach REINDERS¹⁾ ist das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Eisenoxyd bei Temperaturen über 500° folgendes:



Von 600° an wird die Kohle auf das Fe_3O_4 reduzierend einwirken unter Bildung von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd.



Je nach dem Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, das durch die Temperatur bedingt ist, wird sich eine bestimmt zusammengesetzte Eisensauerstofflegierung mit oder ohne Carbid (Fe_3C) oder Eisenmetall bilden, wie aus den Arbeiten von R. SCHENCK²⁾ hervorgeht. Das entstandene FeO oder Eisen wird durch Wasserdampf wieder aufoxydiert nach den Gleichungen (1a) und (1b).

Die Einwirkung von Kohlenstoff auf Fe_2O_3 beginnt nach G. TAMMANN und A. SWORYKIN³⁾ bei 670°, wo sich die erste Verzögerung auf den Erhitzungskurven bemerkbar machte. Für das Gleichgewicht der Reaktion (2) geben SCHENCK und Mitarbeiter⁴⁾ für 528° 121 mm, für 581° 699 mm, für die Reaktion (3) der Reduktion des FeO durch Graphit für 500° 12,3 mm an. FALCKE⁵⁾ hat allerdings später gefunden, daß Graphit mit gut ausgeglühtem Eisenoxydul erst bei 800° zu reagieren beginnt.

Bei den vorliegenden Versuchen beginnt die Zersetzung des Wasserdampfes an einem mit Eisenoxyd versetzten Graphit bei 600°, also bei einer Temperatur, bei der der Gleichgewichtsdruck des Fe_3O_4

¹⁾ W. REINDERS, Chem. Weekblad 15, 180.

²⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 164, 145, 313; 166, 114; 167, 315.

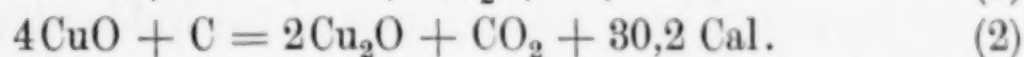
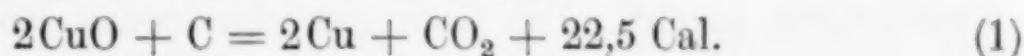
³⁾ G. TAMMANN u. A. SWORYKIN, l. c.

⁴⁾ Vgl. R. SCHENCK, Phys. Chemie der Metalle 1909, S. 143.

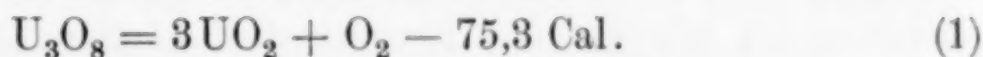
⁵⁾ W. FALCKE, Z. Elektrochem. 33 (1927), 4.

mit Kohlenstoff schon etwa 1 Atm. beträgt. Die aktivierende Wirkung des Eisenoxydes besteht demnach in der Wechselwirkung der festen Phasen Fe_3O_4 , FeO und C .

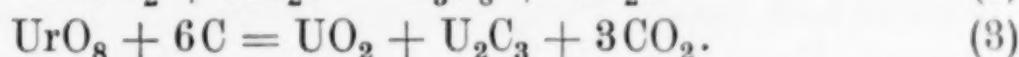
Der Vorgang am Kupfer wird ähnlich verlaufen, nur daß die Verhältnisse einfacher sind. Die Reduktion des Kupferoxydes durch Kohle erfolgt nach den beiden Gleichungen¹⁾



Der Dissoziationsdruck des U_3O_8 bei Reaktionsbeginn (623°) beträgt 14 mm. Die Dissoziation ist endotherm und verläuft nach der Gleichung



Durch das Vorhandensein der Kohle wird diese Dissoziation durch Kohlenoxyd- und Kohlendioxydbildung beschleunigt. Es wird sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und niederem Uranoxyd (UO_2), Urancarbid (U_2C_3) und Kohle einstellen. Der Vorgang der Wasserdampfzersetzung an Graphit, der mit Uranoxyd versetzt ist, läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben.



Eine weitergehende Reduktion des UO_2 zu UC_2 nach der Gleichung



tritt nicht ein, da die Gleichgewichtsdrucke nach O. HEUSLER²⁾ bei 1480° erst 18 mm betragen.

Das Reduktionsgleichgewicht von Chromoxyd mit Kohlenstoff ist ebenfalls von O. HEUSLER untersucht und bei Temperaturen oberhalb 886° gemessen worden. Die Gleichgewichtsdrucke der Reaktion



betragen bei 886° 27 mm, bei 970° 125 mm; ihre Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich durch die Gleichung

$$\log \cdot p = - \frac{11550}{T} + 11,375$$

wiedergeben.

Für den Reaktionsbeginn der Einwirkung von Wasserdampf auf den mit Chromoxyd versetzten Graphit (580°) ergibt sich daraus ein Gleichgewichtsdruck von 0,007 mm.

¹⁾ G. TAMMANN u. A. SWORYKIN, l. c.

²⁾ O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 361.

Das Gleichgewicht der Reaktion $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} = \text{Al}_4\text{C} + 6\text{CO}$ ist von C. H. PRESCOTT und W. B. HINCKE¹⁾ untersucht worden; bei 1967° beträgt der CO-Druck erst 0,0376 Atm., bei etwa 2251° 1 Atm.

Die Gleichgewichtsdrucke sind also nur bei den Systemen Eisenoxyd bzw. Uranoxyd (und Kupferoxyd) mit Kohlenstoff von einer solchen Größenordnung, welche die aktivierende Wirkung der Zusätze verständlich macht. Die Gleichgewichtsdrucke bei der Reduktion von Chromoxyd bzw. Aluminiumoxyd mit Kohlenstoff sind bei Beginn der Wasserdampfeinwirkung sehr gering; beim Aluminiumoxyd liegt überhaupt keine Reduktion durch Kohlenstoff vor. Da jedoch die Wirkung des Aluminiumoxyds ungefähr von der gleichen Größenordnung ist wie die des Eisenoxydes, können für die katalytische Wirkung Oxydations- und Reduktionsvorgänge nicht allein maßgebend sein.

Nach HÜTTIG und ZÖRNER²⁾ sind die Bodenkörper, welche in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ und auch $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht auftreten, Hydrate mit verschiedenen Wassergehalten; Aluminiumoxyd hält selbst bei 1000° noch etwas Wasser zurück.³⁾ Da die von uns verwandten Oxyde bei nicht so hohen Temperaturen hergestellt waren, so sind sie bei unseren Versuchen auch in der Form solcher Oxydhydrate anzunehmen. Die Fähigkeit des mit diesen Oxyden vermischten Graphits, Wasserdampf zu adsorbieren und festzuhalten, wird hierdurch erheblich größer sein, als bei reinem Graphit. Da vom Aluminiumoxyd, welches aus dem Hydroxyd hergestellt ist und nicht so hoch geglüht ist, bekannt ist, daß es sehr energisch Wasser absorbiert, so wird hierdurch beim Vermischen mit dem Graphit eine längere Berührungsdauer zwischen Wasserdampf und Kohle bedingt, welche von erheblichem Einfluß auf den Umsatz ist.

Werden diese Oxydhydrate (Eisenoxyd, Chromoxyd) in Gegenwart von Kohle im Wasserdampfstrom erhitzt, so wird die Reduktion schon bei niederen Temperaturen eintreten können, als bei den reinen Oxyden, d. h. der Kohlenstoff reagiert leichter mit dem am Oxyd adsorbierten oder gebundenen Wasserdampf, als mit dem der Gasphase. Die aktivierende Wirkung solcher oxydischer Zusätze beruht

¹⁾ C. H. PRESCOTT u. W. B. HINCKE, J. Amer. Chem. Soc. **49** (1927), 2755.

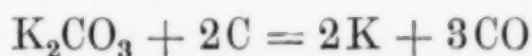
²⁾ G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. Elektrochem. **36** (1930), 259; G. F. HÜTTIG u. E. v. WINTGENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 323; G. F. HÜTTIG u. O. KOSTERLITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 1.

³⁾ W. MIEHR, P. KOCH u. J. KRATZERT, Z. angew. Chem. **43** (1930), 250.

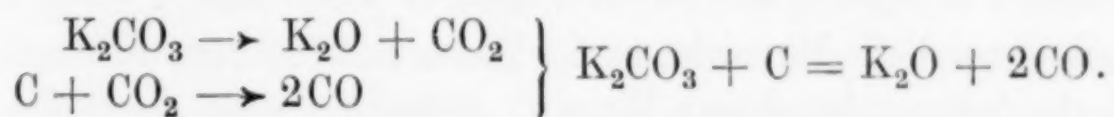
also auf der Umwandlung der Gasreaktion in eine Reaktion an festen Grenzflächen. Hierdurch wird auch erklärlich, daß SCHENCK und FALCKE bei den Versuchen mit einem nicht hoch geglühten kohlenstoffhaltigem FeO schon bei 500° einen Gleichgewichtsdruck von 12,3 mm erhielten, während hoch geglühtes FeO erst bei 800° mit Graphit zu reagieren beginnt.

Aus den isobaren Entwässerungskurven von Aluminium- und Eisenoxydhydraten ist zu entnehmen, daß beim System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ mehr Wasser mit steigenden Temperaturen im Bodenkörper verbleibt, als beim System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Wenn trotzdem Eisenoxyd besser wirkt, so liegt das daran, daß es außerdem noch durch seine abwechselnde Reduktion und Oxydation den Vorgang beschleunigt.

Die starke katalytische Wirkung des Kaliumcarbonatzusatzes muß jedoch noch durch andere Ursachen veranlaßt sein. Es könnte zwar bei höheren Temperaturen eine Reduktion des Kaliumcarbonats durch Kohle nach der Gleichung



eintreten, die Einwirkung kann aber auch sekundärer Art sein, indem die Dissoziation des Kaliumcarbonats dadurch vergrößert wird, daß sich das BOUDOUARD'sche Gleichgewicht einstellt.



Dabei kann der überflüssige Kohlenstoff noch weiter reduzierend auf das K_2O einwirken. Nach TAMMANN und SWORYKIN¹⁾ entstehen bei der Einwirkung von Kaliumdampf auf Kohle feste Lösungen des Metalls in Kohle; durch Aufnahme von Erbitzungskurven wurde festgestellt, daß die Einwirkung von Graphit auf Kaliumcarbonat erst bei 1040° merklich wird.

Man kann aber wohl annehmen, daß auch schon bei niedrigeren Temperaturen eine Einwirkung der Kohle nach der letztgenannten Gleichung auf das Carbonat stattfindet. Messungen liegen aber nur über die Einwirkung von Kohle auf Dolomite vor²⁾, nach denen oberhalb 500° eine deutliche Verschiebung der Kohlendioxydabgabe zu niederen Temperaturen hin stattfindet. Auch geben G. TAMMANN und ÖLSEN³⁾ an, daß die Temperatur der CO_2 -Abgabe beim CaCO_3

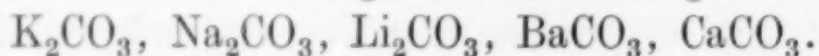
¹⁾ G. TAMMANN u. A. SWORYKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1928), 218.

²⁾ A. MÄUSEBACH, Dissert. Hannover 1930.

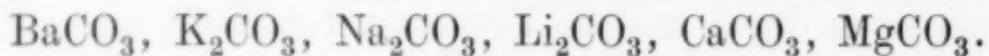
³⁾ G. TAMMANN u. W. ÖLSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 245.

912°, durch Kohlezusatz auf 825—900° erniedrigt wird. Dementsprechend ist jedenfalls auch beim Kaliumcarbonat eine Verschiebung des Dissoziationsbeginns von 730° auf etwa 650—670° durch Kohle möglich. Der mit Kaliumcarbonat versetzte Graphit beginnt aber schon bei 550° mit Wasserdampf zu reagieren.

Wenn diese Dissoziationssteigerung der einzige Grund der besseren Wirksamkeit des mit Carbonaten versetzten Kohlenstoffs wäre, so müßte diese Wirksamkeit proportional dem Dissoziationsdrucke bei gegebener Temperatur sein; das trifft jedoch nicht zu. Nach H. S. TAYLOR und NEVILLE nimmt die Wirksamkeit der Carbonatzusätze bei 570° in folgender Reihenfolge ab:

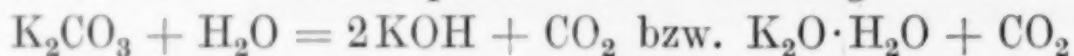


Die Dissoziationsdrucke nehmen aber in nachstehender Reihenfolge zu:



Demnach müßte CaCO_3 wirksamer sein, als K_2CO_3 , und am wirksamsten wäre MgCO_3 , dessen Dissoziationsdruck bei 450° schon 6,8 mm beträgt.

Für die bessere Wirkung des K_2CO_3 muß also noch eine andere Ursache vorhanden sein, das ist die chemische Zerlegung des Kaliumcarbonats durch Wasserdampf nach der Gleichung:



und die nachträgliche Einwirkung der Kohle auf das vom Kaliumoxyd absorbierte (oder gebundene) Wasser. Versuche über diese Art der Zerlegung von Carbonaten liegen wieder nur für die Dolomite vor, deren Dissoziation auch in einem Wasserdampfluftstrom gemessen wurde¹⁾; dabei ergaben sich erhebliche Verschiebungen der Dissoziationskurven um etwa 100—200°.

Bei niederen Temperaturen (von 550° an) wird also die Wirkung des zum Graphit zugesetzten Kaliumcarbonates durch die letztgenannte Reaktion wiedergegeben werden können, wobei bei der nachträglichen Einwirkung des Kohlenstoffs hauptsächlich Kohlendioxyd entsteht (vgl. Tabelle 1 und Fig. 2). Bei höheren Temperaturen (773°) wird jedoch schon eine starke Einwirkung nach den beiden vorher genannten Gleichungen erfolgen, wie das aus der rund 96% betragenden Kohlenoxydbildung zu schließen ist.

¹⁾ A. MÄUSEBACH, Diss. Hannover 1930.

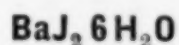
Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1931

Über die Strukturen der Bariumjodid- und Calciumjodidhexahydrate. Vollständige Struktur der Erdalkalihalogenuhexahydrate: Typus $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

VON Z. HERRMANN

Mit 2 Figuren im Text.



Das Bariumjodidhexahydrat kristallisiert aus wäßriger Lösung über konzentrierter Schwefelsäure in dicken farblosen hexagonalen Prismen. An feuchter Luft ist es zerfließlich. In der Literatur sind über die höheren Hydrate des Bariumjodids verschiedene Angaben gemacht worden. Manche Autoren kommen auf demselben Wege zu Hexahydraten, andere geben Heptahydrate an. So gibt z. B. CROFT¹⁾ ein höheres Hydrat an mit 7 Molekülen Wasser, welche Angabe von WERTHER bestritten wird. THOMSON untersuchte den Wassergehalt analytisch und nach colorimetrischen Methoden; er erhielt eine Verbindung mit 7 Molekülen Wasser. Genaue Angaben gibt BECKMANN²⁾ an; nach ihm kristallisieren aus konzentrierten Lösungen dicke geriefte Prismen. Sie enthalten, wie er meint, wahrscheinlich 7 H_2O . Konzentriert man die Lösung auf dem Wasserbade, bis ein Tropfen erstarrt, so enthält das Präparat 6 Moleküle Wasser. In den letzten Jahren hat sich O. MUEGGE³⁾ mit der Kristallform und dem Wassergehalt des höheren Bariumjodidhydrats beschäftigt. Die beim Umkristallisieren des käuflichen Bariumjodids entstehenden Kristalle sind geometrisch analog dem Strontiumchlorid- und Strontiumbromidhexahydrat und sind deshalb wohl auch chemisch analog und isomorph mit ihnen, obgleich die Analyse immer mindestens 7 Moleküle Wasser ergibt. Dies rührt nach MUEGGE her von unter dem Mikroskop feststellbaren Schnüren von Mutterlaugeneinschlüssen. Das Salz schmilzt schon bei $25,7^\circ$ unter Ausscheidung des Bariumjodiddihydrats. Durch weiterfolgende Daten der Strukturbestimmung und deren Analogien mit den schon beschriebenen Erdalkalihexahydraten ist wohl die Ansicht MUEGGES bestätigt, daß nur das Hexahydrat vorliegen kann.

¹⁾ CROFT, Chem. Gaz. 1856, 125.

²⁾ BECKMANN, Journ. prakt. Chem. [2] 27 (1883), 144.

³⁾ O. MUEGGE, Zbl. Min. u. Geol. (1918), 105—107.

Aus den DEBYE-Aufnahmen berechnen sich die Identitätsabstände der hexagonalen Zelle des Bariumjodidhexahydrats

$$J_a = 8,9 \text{ \AA} \quad J_c = 4,6 \text{ \AA}.$$

Aus den gefundenen Identitätsabständen, dem Molekulargewicht des Bariumjodidhexahydrats und seinem spezifischen Gewicht berechnet sich als Volumen der hexagonalen Zelle

$$v = 315,5 \text{ \AA}^3$$

und als Anzahl der Moleküle im Elementarkörper

$$z = 1.$$

Hieraus berechnet sich die Dichte des Bariumjodidhexahydrats $d = 2,61$, die mit der experimentell nach der Pyknometermethode mit Petroleumfüllung bestimmten ziemlich übereinstimmt.

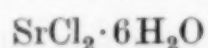
Die DEBYE-Aufnahmen wurden mit Hilfe der Formel für hexagonale Gitter

$$\sin^2 \varphi = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right]$$

durchindiziert.

Die Indizes wurden sämtlich in orthohexagonaler Form angegeben. Alle Reflexionen ließen sich durch ganzzahlige Indizes wiedergeben. Verwendet wurde Kupferstrahlung. Die Reflexionen, die von der K_β -Strahlung herrühren, wurden eliminiert. Röhren-

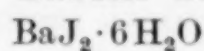
Tabelle 1



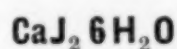
$2e$	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Indizes	Intensität
31	0,0393	0,0380	310	stark
35	0,0500	0,0506	400	stark
42,9	0,0744	0,0737	311	schwach
46,5	0,0871	0,0885	510	stark
53,7	0,115	0,114	600	mittel
56	0,124	0,124	511	stark
62,5	0,153	0,152	620	mittel
64,5	0,163	0,164	710	schwach
68,67	0,180	0,181	312	stark
71,7	0,199	0,200	711	schwach
77	0,226	0,231	512	mittel
84	0,265	0,265	910	stark
85,8	0,285	0,276	821	mittel
88,3	0,290	0,291	911	schwach
92,9	0,314	0,316	10,00	schwach
98,5	0,351	0,345	802	mittel
103,5	0,382	0,382	11,10	mittel
106,5	0,401	0,408	912	mittel
110,4	0,426	0,428	11,11	mittel

dicke ungefähr 1 mm; Kameradurchmesser 77,6 mm. Die Ringdurchmesser wurden mit Hilfe der üblichen Absorptionskorrektionsformeln umgerechnet und angegeben. Zum Vergleich soll vorher eine in derselben Kammer und unter denselben Bedingungen aufgenommene Bild von Strontiumchloridhexahydrat angeführt werden.

Tabelle 2.



$2e$	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Indizes	Intensität
27	0,0304	0,0308	310	stark
30,8	0,0388	0,0397	400	stark
38	0,0598	0,0586	311	schwach
40,8	0,0675	0,0685	510	stark
47,2	0,0896	0,0894	600	mittel
49,3	0,0975	0,0964	511	stark
54,4	0,118	0,119	620	mittel
56,6	0,127	0,129	710	schwach
59	0,138	0,142	312	stark
63,2	0,157	0,157	711	schwach
68,4	0,182	0,180	512	mittel
71,5	0,198	0,208	910	stark
74	0,211	0,216	821	mittel
77,6	0,230	0,236	911	schwach
80,3	0,245	0,248	10,00	schwach
85,5	0,274	0,271	802	mittel
89,2	0,296	0,296	11,10	mittel
92,8	0,317	0,320	912	mittel
97,1	0,343	0,345	11,11	mittel



Das Calciumjodidhexahydrat kristallisiert aus einer Calciumjodidlösung über konzentrierter Schwefelsäure. Der hygroskopische Charakter des Salzes ist in noch weitergehendem Maße ausgeprägt, als dies beim Strontiumjodidhydrat der Fall ist. Es wurde in der schon publizierten Arbeit über die Struktur des Strontiumjodidhexahydrats bemerkt, mit welchen Schwierigkeiten auch eine DEBYE-Aufnahme verbunden war. Die Ermöglichung der Aufnahme gelang dort erst durch Beimischung von Petroleum. Es wurde versucht, auch in diesem Falle dieses neutrale Mittel zu verwenden. Die zahlreichen Versuche mißlangen infolge der Abscheidung von elementarem Jod. Das Pulverisieren und Einschmelzen des Calciumjodidhexahydrats in ein Lithiumglasröhrchen gelang erst bei tieferen Wintertemperaturen, Kühlung des Röhrchens und der Reibschale.

Es kann hier schon allgemein bemerkt werden, daß die Hexahydrate der Erdalkalijodide ein viel schwächeres Bild geben, die gleiche Expositionsdauer und Aufnahmebedingungen vorausgesetzt, als die gleichen Hydrate der anderen Halogenide. Beim Calciumjodidhexa-

hydrat sind nach sehr langen Aufnahmezeiten und den verschiedensten Aufnahmebedingungen nur sehr schwache Bilder zu erhalten und nur Interferenzlinien mit kleinen Abbeugungswinkeln. Diese Tatsache, die eigentlich im Widerspruch mit der Annahme der Intensitätsabhängigkeit von der Zahl der streuenden Elektronen zu sein scheint, soll Gegenstand einer der nächsten Abhandlungen werden.

Beim Calciumjodidhexahydrat konnten aus den eben erwähnten Gründen nur wenige Linien indiziert werden und mit den Aufnahmen und Indizestabellen der schon erforschten Erdalkalihexahydrate verglichen werden. Die Aufnahmebedingungen waren dieselben wie bei den schon beschriebenen Bariumjodid- und Strontiumjodidhexahydraten. Aus den DEBYE-Aufnahmen berechnen sich die Identitätsabstände der hexagonalen Zelle

$$J_a = 8,4 \text{ \AA} \quad J_c = 4,25 \text{ \AA}$$

Aus den Identitätsabständen, dem Molekulargewicht des Calciumjodidhexahydrats und seinem spezifischen Gewicht berechnet sich als Volumen der hexagonalen Zelle

$$v = 259,4 \text{ \AA}^3$$

und als Zahl der Moleküle in der Urzelle

$$z = 1.$$

Hieraus berechnet sich die Dichte des Bariumjodidhexahydrats $d = 2,55$, die mit der experimentellen Bestimmung übereinstimmt.

Tabelle 3
 $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$2e$	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Indizes	Intensität
27,5	0,0311	0,0336	310	stark
31	0,0412	0,0448	400	stark
39,9	0,0646	0,0664	311	schwach
42,6	0,0734	0,0784	510	stark
49,8	0,0994	0,0998	600	mittel
52	0,108	0,111	511	mittel
58,7	0,136	0,134	620	schwach
61,5	0,149	0,146	710	schwach
63,2	0,157	0,164	312	schwach

Das Bariumjodid- und das Calciumjodidhexahydrat geben beim Vergleich mit dem analogen Strontiumchloridhexahydrat, bezüglich der Zahl und Intensität und Indizes der reflektierenden Ebene, dieselbe Art von Debyeogrammen, so daß die Annahme derselben Raumgruppe C_{3i} ¹ berechtigt erscheint.

Vollständige Struktur des $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

In den früheren¹⁾ und eben beschriebenen Arbeiten über die Strukturen der Erdalkalihalogenidhexahydrate wurde gezeigt, daß diese vom gleichen Gittertypus sind und derselben Raumgruppe angehören. Es soll nun auf Grund von theoretischen und Raumfüllungsbetrachtungen versucht werden, eine Struktur zu skizzieren, in der sämtliche Parameter gegeben werden, und somit der Gitterbau vollkommen entworfen wird. Als Beispiel soll das $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden.

In den Chlorostanaten des Kaliums K_2SnCl_6 und Ammoniums $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ ²⁾ sind die sechs Chlorionen über dem Zinnion in den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders gruppiert. In dem $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ ³⁾ sind die Ammoniumgruppen und das Nickelion ebenfalls in den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders angeordnet. In den Nickelchlorostanat-hexahydraten $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bilden nach PAULING⁴⁾ die sechs Chlorionen ein regelmäßiges Oktaeder um das Sn-Ion und die sechs Wassermoleküle ein solches um das Ni-Ion. Weitere Beispiele für die gleiche Anordnungsweise sind: K_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Es war demnach der Vorschlag berechtigt, im vorliegenden Falle der ähnlich zusammengesetzten Erdalkalihexahydrate die sechs Wassermoleküle ebenfalls im regelmäßigen Oktaeder um das Erdalkaliumion angeordnet anzunehmen. Nun sind die Ionenradien von Chlor = 1,81 Å, und der des Wassermoleküls ist wahrscheinlich 1,45 Å. Denn der Radius von H_2O kann ungefähr als gleich mit dem Oxoniumion H_3O^+ angenommen werden. Ferner zeigt der Isomorphismus der orthorhombischen Kristalle von NH_4ClO_4 und $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, daß das H_3O^+ ⁵⁾ und das NH_4^+ dieselben Radien haben. Der Radius vom Strontiumion ist 1,27 Å.

Auf Grund der Größenordnung der Radien und der Größenverhältnisse der Elementarzelle müssen die ein Oktaeder bildenden Wassermoleküle derart angenommen werden, daß sie das in der Mitte befindliche Erdalkaliumion berühren. Es läßt sich dann der Parameter der Wassermoleküle in der Richtung der C-Achse aus folgender Überlegung berechnen: Wir haben eine hexagonale Zelle,

¹⁾ Z. HERRMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 231—236; 196 (1931) S. 79—84; 197 (1931), 212—218.

²⁾ R. DICKINSON, Journ. Am. Chem. Soc. 44 (1922), 276.

³⁾ R. W. G. WYKOFF, Journ. Am. Chem. Soc. 44 (1922), 1239.

⁴⁾ L. PAULING, Z. Kristallogr. 72 (1930), 482.

⁵⁾ VOLMER, Lieb. Ann. 440 (1924), 200.

demnach einen Raum, dessen x - y -Koordinaten einen Winkel von 120° einschließen. Die Wassermoleküle nehmen in diesem Raum die allgemeinen Lagen

$$\begin{array}{lll} x, y, z & y - x, \bar{x}, z & \bar{y}, x - y, z \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} & x - y, x, \bar{z} & y, y - x, \bar{z} \end{array}$$

ein.

Man kann den Abstand zweier Punkte in dem gegebenen Raum nach der allgemeinen Formel

$$l^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 - (x_1 - x_2)(y_1 - y_2) + (z_1 - z_2)^2$$

berechnen, also in unserem Falle folgende Gleichungen:

$$l^2 = (2x - y)^2 + (y + x)^2 - (2x - y)(y + x)$$

$$l^2 = (x + y)^2 + (2y - x)^2 - (x + y)(2y - x)$$

$$l^2 = y^2 + (y - x)^2 - y(y - x) + 4z^2$$

$$l^2 = (x - y)^2 + x^2 - x(x - y) + 4z^2$$

$$l_1^2 = 4x^2 + 4y^2 - 4xy + 4z^2$$

Aus den Gleichungen resultiert:

$$l_1^2 = 12z^2$$

$$12z^2 = 29,59$$

$$z = 1,57 \text{ \AA}$$

Das bedeutet: Rechnet man diese Abstände für die angegebenen allgemeinen Lagen aus, und setzt die entsprechenden Abstände, bei der Voraussetzung eines regelmäßigen Oktaeders, gleich, so errechnet sich der Abstand zweier gegenüberliegender Eckpunkte $l_1^2 = 12z^2$. l_1 ist nach unserer Annahme gleich der Summe der Durchmesser des Strontiumions und des Wassermoleküls, also gleich 5,44 und daher $z = 1,57 \text{ \AA}$.

Um die Koordinaten der Wassermoleküle in der Richtung der x - y -Achsen festzustellen, nehmen wir beliebige u -Werte für das eine Chlorion an und berechnen mit Hilfe der obigen allgemeinen Gleichung für jede Lage des Chlorions die Parameter der Wassermoleküle in der x - y -Ebene. Dabei setzen wir $l = r_1 + r_2$; r_1 ist Radius des Chlors, r_2 Radius des Wassers.

Unter den so bestimmten Koordinatenlagen sind nun diejenigen auszuwählen, bei denen die Wassermoleküle das andere Chlorion nicht zusammendrücken. Dies geschieht in der Weise, daß wir die gefundenen Koordinaten der Wassermoleküle und die angenommenen u -Werte des Chlorions in die obige Gleichung einsetzen und den Abstand l von dem zweiten Chlorion errechnen. Im Falle der Be-

rührung beträgt dieser Abstand 3,26 Å. Falls eine Kompression nicht angenommen werden kann, darf diese Entfernung nicht geringer sein. So berührt bei dem Wert $u = 0$ das Wasser die beiden Chlorionen in der x - y -Ebene. $u = 0,5$ z. B. ist aus den angeführten Gründen schon unmöglich. Es ergibt sich eine große Anzahl unmöglicher Lagen. Die Zahl der möglichen Fälle wird durch die Folgerung eingeschränkt, daß das Wassermolekül entweder ein oder beide Chlorionen berührt oder aber zwischen beiden ohne Fühlung schwebt. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß der u -Bereich des Chlorions zwischen den Werten 0 bis 0,160 liegen kann. Die Lage der Wassermoleküle ist insofern von geringerer Bedeutung, als der für diese in Betracht kommende Schwenkbereich sich auf ihre Koordinaten in den angegebenen extremen Lagen des Chlorions nur um etwa 1% der Achsenlänge auswirkt.

Durch Intensitätsbestimmungen sollte eine genaue Lage der Chlorionen und der Wassermoleküle in den angeführten Grenzen präzisiert werden. Keine der innerhalb der angegebenen Grenzen möglichen Koordinatenlagen entsprach auch nur annähernd den berechneten Intensitäten. In den meisten Fällen sind die tatsächlichen Bildintensitäten und die berechneten vollkommen gegensätzlich gewesen. Aus diesen Gründen mußte die Annahme eines regelmäßigen Oktaeders fallen gelassen werden.

Es wurden wieder unter Annahme bestimmter u -Werte für die beiden Chlorionen die Koordinaten der Wassermoleküle nach den oben schon begründeten Gleichungen berechnet. Als Beispiel sei hier angeführt die Berechnung der Koordinatenlage für $u = 0,25$

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 + z^2 - xy &= 2,72^2 \\ (2,635 - x)^2 + (5,27 - y)^2 - (2,635 - x)(5,27 - y) \\ &\quad + (z - 2,035)^2 = 10,63 \\ (5,27 - x)^2 + (2,635 - y)^2 - (5,27 - x)(2,635 - y) \\ &\quad + (z - 2,035)^2 = 10,63 \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen berechnet sich:

$$\begin{array}{lll} z_1 = 0,464 & x_1 = 3,046 & y_1 = 2,239 \\ z_2 = 1,9 & x_2 = 1,937 & y_2 = 1,068 \end{array}$$

Bei den derart ermittelten Chlorionen und Wassermoleküllagen mußten noch diejenigen Stellungen eliminiert werden, die eine gegenseitige Kompression der Wassermoleküle ergeben. Ein Zusammendrücken der Wassermoleküle ist nicht nur in den gleichen z -Lagen möglich, sondern auch dieser und derjenigen im $z +$ Identitätsabstand auf Grund der trigonalen Symmetrie gelagerten Moleküle. Die Fest-

stellung der eventuellen Kompression geschah wieder unter Anwendung derselben Rechenmethode, wobei $l = 2,9 \text{ \AA}$ gleichzusetzen ist. Die in der ersten Reihe angeführten Koordinatenlagen wurden hierdurch ausgeschlossen. Auf diese Weise wurden zwischen den Werten der Chlorparameter 0 bis 0,5 alle möglichen Koordinatenlagen der Wassermoleküle berechnet und für die Intensitätsbestimmung verwendet.

Für die Berechnung der Intensität wurde die bekannte Formel angewendet:

$$J \sim \frac{|S_{hkl}|^2}{\sin^2 \varphi \cos \varphi} n (1 + \cos^2 2\varphi)$$

wo $|S_{hkl}|$ (Strukturfaktor) $= \sum_j \psi_j e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$, n = Anzahl der reflektierenden Kristallflächen, $1 + \cos^2 2\varphi$ = Polarisationsfaktor $\frac{1}{\sin^2 \varphi \cos \varphi}$ = Lorentzfaktor.

Die Atomlagen, die den gefundenen Intensitätsverhältnissen am besten entsprechen, sind folgende:

Sr	Cl _I	Cl _{II}	H ₂ O		
0, 0, 0	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$	0,387	0,387	0,0162
			0	0,612	0,0162
			0,612	0	0,0162
			0,612	0,612	0,9837
			0	0,387	0,9837
			0,387	0	0,9837

Die sechs Wassermoleküle bilden danach ein ganz flaches Oktaeder, da sie beinahe in einer Ebene liegen. Die beiden Chlorionen befinden sich in der x - y -Ebene in der Mitte der Zelle und das Strontiumion im Koordinatennullpunkt.

Das Bild des Gitterbaues würde also der WERNER'schen Auffassung nur insofern Recht geben, als die chemische Formel für die Erdalkalihalogenidhexahydrate in seinem Sinne $[R 6 H_2O]Cl_2$ lautet ¹⁾ (vgl. Fig. 1 u. 2 S. 347).

Diskussion der Struktur

Es soll nun auf Grund des erforschten Baubildes der genannten Verbindungen versucht werden, einige physikalische Eigenschaften zu erklären.

Der Schmelzpunkt steigt von den Hexahydraten der Chloride zu denen der Jodide. Nach den Literaturangaben schmilzt z. B. das Calciumchloridhexahydrat bei 29° , Calciumbromidhexahydrat bei

¹⁾ Das Bild entspricht nicht den tatsächlichen Atomlagen. Um die Anschaulichkeit zu erhöhen, wurde ein nahezu reguläres Oktaeder für die Lagen der H₂O-Moleküle gezeichnet.

38,2° und das Calciumjodidhexahydrat bei 42°. Es soll versucht werden, die Erhöhung des Schmelzpunktes auf Grund der angegebenen Struktur in folgender Weise zu erklären: Der Durchmesser vergrößert sich vom Chlorion zum Jodion von 3,62 Å auf 4,40 Å. Die Höhe der Elementarzelle beträgt beim Chlorid 3,905 und beim Jodid 4,25 Å. Das Jodion ist demnach in seiner Zelle mehr gezwängt, daher ist bei gleicher Temperatur die Möglichkeit derselben Amplitudenausbildung, wie bei dem entsprechenden Chloridhydrat wahrscheinlich nicht vorhanden. Es muß also durch Zuführung eines kleinen Wärmebetrages der Zusammenhalt des Calciumchloridhexahydratgitters früher gelöst werden. Selbstverständlich sind auch andere Einflüsse, z. B. das Atomgewicht, entscheidend.

Diese Anschauungsweise würde auch die Unmöglichkeit der Existenz der Hexahydrate der entsprechenden Erdalkalifluoride erklären. Der Radius des Fluorions ist nach GOLDSCHMIDT $r = 1,33$ Å. Die hauptsächlichsten für die Größenordnung des Volumens des Gitters maßgebenden Bausteine bleiben die sechs Wassermoleküle und das Erdalkaliumion. Die Fluorionen würden eine derartige Schwingungsmöglichkeit haben, daß das Gitter schon bei Zimmertemperatur

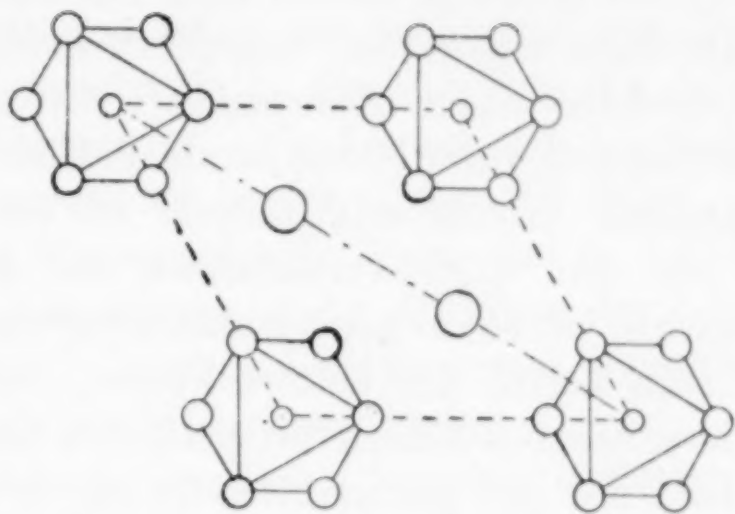


Fig. 1. Grundriß der hexagonalen Zelle der Erdalkalihalogenidhexahydrate

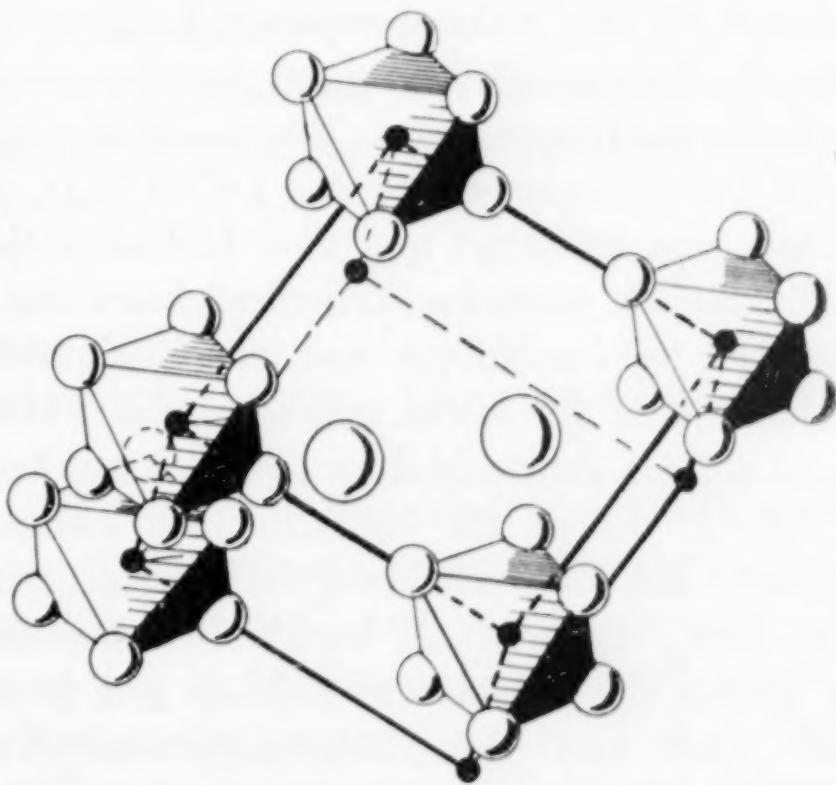


Fig. 2. Die Zelle des $[\text{Sr}_6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$, kleine volle Kreise = Sr, kleine leere Kreise = H_2O und große leere Kreise = Cl-Ionen

zerfiele. Die Existenzmöglichkeit der Hexahydrate der Fluoridreihe bei tiefen Temperaturen ist danach wahrscheinlich, und es kann gesagt werden, daß das Calciumfluoridhexahydrat bei der höchsten, das Bariumfluoridhexahydrat bei der tiefsten Temperatur beständig wäre.

In der Literatur werden keine Bariumchlorid und Bariumbromidhexahydrate angegeben. Anggeführt werden nur die Dihydrate und Monohydrate dieser Halogenide. Wir glauben für die Existenzunmöglichkeit dieser Hexahydrate dieselbe Erklärungsweise anwenden zu können. Sowohl beim Chlorid wie bei dem Bromidgitter würde, wie aus den Größenverhältnissen der Bariumjodidhexahydratzelle zu ersehen ist, schon bei Normaltemperatur die Schwingungsmöglichkeit zum Zerfall des Gitters führen. Die Existenz der genannten Hexahydrate bei tieferen Temperaturen kann wohl auch angenommen werden; die des Bariumchloridhexahydrats bei einer tieferen, die des Bromidhydrates bei einer höheren Temperatur. Diese Ansicht soll durch spätere Versuche geprüft werden. Ähnliche Verhältnisse werden bei der wahrscheinlichen Voraussetzung der gleichen Gitter, für die Beständigkeitsgrenzen der verschiedenen Lithiumhalogenidhydrate maßgebend sein. Wie bekannt, sind bei Zimmertemperatur vom Lithiumchlorid nur das $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, vom Lithiumbromid das Mono- und Dihydrat und vom Lithiumjodid sowohl das Mono- und Dihydrat als auch das Trihydrat beständig.¹⁾

Das Calciumchlorid und das Calciumbromid sind farblos. Das Calciumjodid ist etwas gelblich. Die Farbe des Calciumjodids ist wohl auf das ausgeschiedene Jod bzw. auf das Calciumtrijodid zurückzuführen. Es ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß die primäre Ursache der Jodabscheidung die Polarisationswirkung des Calciumions ist; denn, wie bekannt, ist die Deformationswirkung um so größer, je kleiner der Radius des Kations und je deformierbarer das Anion ist. Läßt man das Calciumjodidhexahydrat in dünnen Röhrchen auskristallisieren, so erkennt man, daß die Kristalle vollkommen farblos sind. Nach der Struktur ist das Calciumion von den sechs Wassermolekülen umgeben. Der deformierende Einfluß des Calciumions auf das Jodion würde danach durch diese Art von Wasserschuttschicht verloren gehen.

Die Spaltbarkeit ist nach EPPLER besonders ausgeprägt, z. B. beim Strontiumchlorid- und Calciumchloridhexahydrat nach der

¹⁾ Betreffs der detaillierten Angaben der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die Lithiumhalogenidhydrate $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beständig sind, sei auf die 8. Auflage von GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 20, verwiesen.

Basis 001. Die Struktur gibt auch für diese Tatsache eine genügende Erklärung. Danach bilden die Wassermoleküle ein flaches Oktaeder um das Strontiumion, deren z -Koordinate $z = 00162 \text{ \AA}$ ist. Die beiden Chlorionen befinden sich in der halben Höhe der c -Achse in einer Ebene. Die Spaltung wird in der Ebene des kleinsten Widerstandes, der kleinsten Anziehungskräfte, am leichtesten stattfinden. Die Koordinaten der Wassermoleküle in der Richtung der c -Achse betragen nur $0,4\%$ der Achsenlänge. Wir können mit Annäherung annehmen, daß die Wassermoleküle in der Ebene 001 liegen. Die beiden Chlorionen und die Wassermoleküle liegen also in derselben Ebene 00,1 um die halbe Achsenlänge in der Richtung der c -Achse verschoben. In der Ebene 001 zwischen den Chlor- und Wasserlagen wird die Spaltung den kleinsten Widerstand finden.

Die Zunahme der Dichte in der Reihe von den Hydraten der Chloride zu den entsprechenden Hydraten der Jodide ist aus den Zahlendaten der Volumenverhältnisse der Struktur ersichtlich.

Zusammenfassung

1. Auf Grund von Debyeaufnahmen wurden die Identitätsabstände der hexagonalen Zelle des Calciumjodid- und Bariumjodidhexahydrats bestimmt beim

$$\begin{aligned} \text{CaJ}_2 6 \text{H}_2\text{O} \\ J_a &= 8,4 \\ J_c &= 4,25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{BaJ}_2 6 \text{H}_2\text{O} \\ J_a &= 8,90 \\ J_c &= 4,60 \end{aligned}$$

Die Raumgruppe ist C_{3i}^1 ; in der hexagonalen Elementarzelle befinden sich $z = 1$ Moleküle.

2. Die vollständige Struktur der Erdalkalihalogenidhexahydrate wurde angegeben und als Typus Strontiumchloridhexahydrat auf Grund der Größenverhältnisse der Zelle und der Ionenradien berechnet. Im Gegensatz zu den in ähnlichen Fällen beschriebenen Strukturen, bilden die 6 Wassermoleküle nicht ein reguläres, sondern ein ganz flaches Oktaeder, dessen z -Koordinate nur $0,4\%$ der Achsenlänge beträgt.

Am Schlusse dieser Abhandlungsreihe sei es mir gestattet, meinem verehrten Chef, Herrn Professor HÜTTIG für sein Interesse an der Arbeit und sein mir stets erwiesenes Entgegenkommen auch an dieser Stelle zu danken.

Prag, Röntgenabteilung des Instituts für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1931.

Über eine Dampfdruckbeziehung

VON VALENTIN KIREJEV

Mit 2 Figuren im Text

Aus der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON folgt unmittelbar, daß

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{T p \Delta v} \quad (1)$$

ist. Wenn wir durch die Indizes a und b die Größen von irgend zwei Stoffen A und B bezeichnen, so können wir aus der Gleichung (1)

eine ganz allgemeine Beziehung zwischen dem Dampfdruck dieser Stoffe bei gleichen Temperaturen in differentieller Form bekommen

$$d \ln p_a = \left\{ \left(\frac{L}{p \Delta v} \right)_a \left(\frac{p \Delta v}{L} \right)_b d \ln p_b \right\} \quad (2)$$

Eine vom Verfasser speziell ausgeführte Untersuchung hat gezeigt, daß wir die Größen $L/p \Delta v$ eines Paares von Stoffen, die nach ihrem chemischen Charakter und nach ihrer Siedetemperatur nicht sehr verschieden sind, bei gleichen Temperaturen in einem großen Temperaturintervall als proportional betrachten können, und

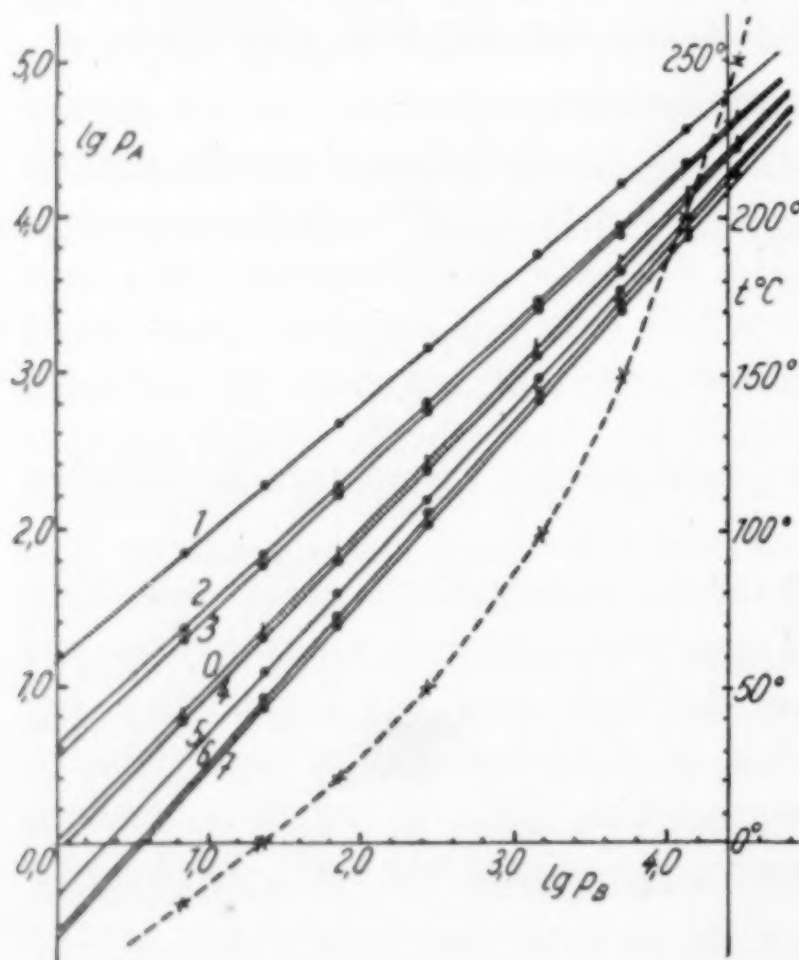


Fig. 1. Die Dampfdrucke (p_A) von Methylformiat (1), Äthylformiat (2), Methylacetat (3), Methylpropionat (4), Methylisobutytrat (5), Äthylpropionat (6) und Methylbutyrat als Funktion des Dampfdrucks (p_B) von Äthylacetat (0)

schließlich lassen sich die Quotienten $Q = \left(\frac{L}{p \Delta v} \right)_a \left(\frac{p \Delta v}{L} \right)_b$ als unabhängig von der Temperatur annehmen.

Bei dieser Annahme können wir die Gleichung (2) integrieren, und so bekommen wir

$$\lg p_a = Q \lg p_b + C, \quad (3)$$

eine Beziehung zwischen den Dampfdrücken beider Stoffe bei gleichen Temperaturen, wo die Integrationskonstante C und der Quotient Q nach bestimmten Dampfdruckdaten bei zwei Temperaturen, oder Q aus den Wärmedaten, bestimmt werden können.

In den Grenzen der Genauigkeit unserer Annahme ist die Gleichung (3) in allen Fällen, die von der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung umfaßt werden, anwendbar. Dazu gehören: Dampfdruck der reinen Flüssigkeiten und der festen Stoffe, der Gesamt- und Partialdruck von Lösungen und Gemischen, die Adsorption und Kapillarkondensation von Gasen, der Zersetzungsdruck von Hydraten, Ammoniakaten usw. In allen diesen Fällen ist die Gleichung (3) wie zur Bestimmung des Druckes, so auch zur Berechnung des entsprechenden Wärmeeffekts anwendbar.

Um Platz zu sparen, möchte ich hier nur an drei Fällen (reinen Flüssigkeiten, flüssigen Gemischen und wäßrigen Salzlösungen) die Anwendbarkeit dieser Gleichung zeigen.

Für den ersten Fall kann ich 10 Ester, deren Dampfdrucke von YOUNG und THOMAS¹⁾ gemessen sind, anführen, wobei ich als Vergleichsstoff Äthylacetat annehme. Die Resultate sind in der Fig. 1 angeführt, wo die Punkte von 10—250° C angezeigt sind. Wie leicht zu ersehen ist, beginnen die Abweichungen von den Geraden erst im Gebiete von 200—250° C, wo die entsprechenden kritischen Punkte liegen. Die Dampfdruckkurve des Äthylacetats ist in der Form $t = f(\log p)$ angeführt. Diese Kurve läßt die Temperatur unmittelbar bestimmen, die dem beliebigen Dampfdruck eines von den angeführten Estern entspricht.

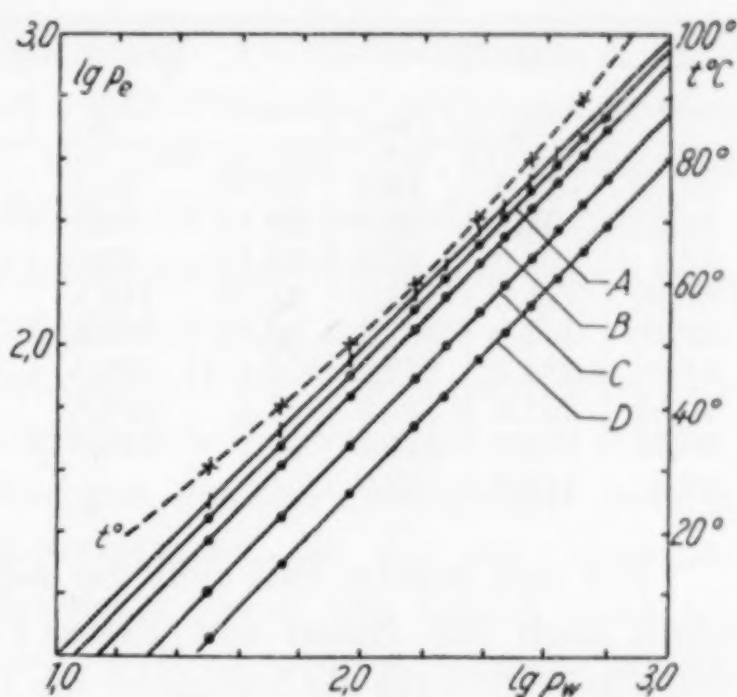


Fig. 2. Die Dampfdrucke (p_e) der wäßrigen Lösungen von Lithiumnitrat als Funktion des Dampfdrucks (p_w) von reinem Wasser

¹⁾ S. YOUNG u. G. THOMAS, Journ. Chem. Soc. 63 (1893), 1191.

Für den zweiten Fall werden die Gemische von Wasser-Propylalkohol nach den Daten von KONOWALOW¹⁾ für 88,8, 52,6 und 21,8 Gewichtsprozent von Alkohol bei der Annahme des Wassers als Vergleichsstoff mit der Gleichung (3) berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle 1 angeführt, wobei die Punkte, die zur Berechnung gedient haben, fett gedruckt sind.

Tabelle 1

Dampfdruck von Gemischen Wasser-Propylalkohol nach den Daten von KONOWALOW ($p_{\text{ex.}}$) und berechneten nach der Gleichung (3) ($p_{\text{ber.}}$). m -Molbruch des Alkohols

$m = 0,077$			$m = 0,250$			$m = 0,704$		
t°	$p_{\text{ex.}}$	$p_{\text{ber.}}$	t°	$p_{\text{ex.}}$	$p_{\text{ber.}}$	t°	$p_{\text{ex.}}$	$p_{\text{ber.}}$
16,25	19,0	19,0	19,65	24,5	24,5	19,4	19,4	19,4
32,6	51,2	51,9	32,35	52,9	52,9	32,5	42,7	43,3
42,9	91,2	91,9	40,15	82,6	81,9	42,2	74,1	73,9
51,45	144,2	143,0	51,55	149,8	149,0	51,2	119,2	118,5
52,1	149,0	147,9	60,95	237,5	235,7	61,35	191,05	194,3
61,4	235,1	232,2	71,4	382,8	379,6	70,85	295,5	300,0
70,55	357,2	352,2	81,4	579,8	582,8	80,65	455,8	456,3
80,75	547,5	544,4	87,7	749,9	749,9	89,4	649,6	649,6
88,6	747,0	747,0				90,55	751,2	679,4 ?

Für den letzten Fall sind die wäßrigen Lösungen von Lithiumnitrat nach den Daten von TAMMANN²⁾ berechnet. Auf der Fig. 2 sind die Punkte für die Lösungen, die 15, 30, 60 und 80 g Salz in 100 g Wasser enthalten (den Geraden A, B, C und D entsprechend) bei verschiedenen Temperaturen von 30—95° C angeführt. Die Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Temperaturkurve ist auch angegeben.

Zusammenfassung

Aus der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON wird eine Beziehung abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen den Dampfdrucken zweier Stoffe bzw. Lösungen bei gleichen Temperaturen angibt. An einigen Beispielen wird die Anwendbarkeit dieser Beziehung gezeigt.

¹⁾ D. P. KONOWALOW, Wied. Ann. 14 (1881), 34.

²⁾ G. TAMMANN, Wied. Ann. 24 (1885), 580.

Moskau, Karpow Institut für Chemie, 20. Februar 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1931.

Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. I.**Die Bestimmung
von Kupferselenit neben den Kupferseleniden.**

Von W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE

Die häufig außerordentlich innige Verwachsung der Kupferselenide mit dem Selenit macht eine Trennung auf mechanischem Wege unmöglich und verlangt zur Beurteilung der Analysenzahlen eine gesonderte Bestimmung des Selenits. Eine solche Bestimmung ist möglich auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens von Selenid und Selenit gegen Säuren und Ammoniak, in denen das Selenit leicht löslich ist, während die Selenide sich als bedeutend widerstandsfähiger erweisen. Da die Kupferselenide sowohl durch stärkere Säuren wie auch Ammoniaklösungen merklich angegriffen werden, waren durch systematische Löseversuche die für die Trennung günstigsten Bedingungen aufzusuchen. Da es uns hierbei nicht auf exakte Löslichkeitsbestimmungen ankam, wurde einfach in der Weise verfahren, daß wir die verschiedenen Lösungsmittel bei Zimmertemperatur und unter häufigerem Umschütteln mit der Hand einwirken ließen. Die erforderlichen reinen Selenide waren durch Zusammenschmelzen der Elemente gewonnen, während das Selenit durch Fällung einer Kupfersulfatlösung mit Natriumselenit in kristalliner Form, entsprechend der Formel $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhalten war.

Um einen Anhaltspunkt für die Einwirkung von Ammoniak und Säuren zu bekommen, ließ man auf 2 g Substanz 250 cm³ Lösungen steigender Konzentration einwirken und ermittelte die nach 24 Stunden gelösten Mengen an Kupfer und Selen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen zeigt die Tabelle 1.

Ammoniak wirkt bereits in 0,01 n-Lösung auf das Selenit ein und löst vorwiegend SeO_2 heraus, wodurch das basische Selenit gebildet wird, was sich auch durch die Farbänderung des Bodenkörpers von reinem Blaugrün zu dunklem Olivgrün kenntlich macht. Eine 0,2 n-Lösung bewirkt innerhalb von 5 Stunden völlige Auflösung, während sie in stärkeren Lösungen fast momentan bzw. bei kurzem Umschütteln erfolgt.

Tabelle 1

Verhalten von $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cu_2Se und CuSe gegen Lösungsmittel steigender Konzentration

Stoff	Konzentration d. Lösungsmittels	Es werden gelöst in Milligramm durch 250 cm ³ :							
		Ammoniak		Salzsäure		Schwefelsäure		Essigsäure	
		Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se
$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 (H_2O)	1,6	2,0	1,6	2,0	1,6	2,0	1,6	2,0
	0,01 n	2,2	13,8	38,9	48,9	55,8	68,7	3,2	3,9
	0,02 n	6,6	26,1	92,6	115,0	109,0	134,7	13,4	16,6
	0,05 n	45,5	116,5	233,2	288,0	244,8	301,4	19,0	28,8
	0,10 n	181,1	285,1	560,6	698,4	560,6	698,4	25,1	31,3
	0,20 n	560,6	698,4	560,6	698,4	560,6	698,4	32,1	40,0
	0,50 n	560,6	698,4	560,6	698,4	560,6	698,4	46,2	58,4
	1,00 n	560,6	698,4	560,6	698,4	560,6	698,4	60,6	75,7
	2,00 n	560,6	698,4	560,6	698,4	560,6	698,4	85,7	106,5
Cu_2Se	0,00 n	Spur	—	Spur	—	Spur	—	Spur	—
	0,01 n	Spur	—	4,2	—	4,8	—	8,5	—
	0,02 n	Spur	—	5,1	—	5,0	—	12,6	—
	0,05 n	2,8	Spur	7,4	—	9,4	—	12,8	—
	0,10 n	9,1	0,4	9,0	—	9,5	—	14,1	—
	0,20 n	19,5	0,6	11,0	—	9,5	—	14,3	—
	0,50 n	26,2	0,7	16,2	—	10,0	—	14,6	—
	1,00 n	43,0	0,9	25,4	—	10,2	—	14,6	—
	2,00 n	54,5	0,8	25,1	—	10,5	—	14,9	—
CuSe	0,00 n	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,01 n	—	—	Spur	—	—	—	—	—
	0,02 n	Spur	Spur	Spur	—	Spur	—	—	—
	0,05 n	Spur	—	Spur	—	Spur	—	Spur	—
	0,10 n	Spur	—	merklich	—	merklich	—	Spur	—
	0,20 n	1,8	merklich	2,5	—	2,2	—	2,0	—
	0,50 n	3,1	1,1	5,0	—	2,6	—	2,5	—
	1,00 n	3,4	1,9	5,2	—	3,2	—	2,8	—
	2,00 n	3,6	2,8	5,8	—	3,1	—	2,8	—

Die Einwirkung von Ammoniak auf Cuproselenid beginnt oberhalb von 0,05 n merklich zu werden; bei einer Konzentration von 2 n gehen erhebliche Mengen Kupfer in Lösung, während Selen nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird.

Die Einwirkung auf das Cupriselenid ist merklich geringer und beginnt erst oberhalb von 0,2 n. Auch hier wird Selen herausgelöst, und zwar etwas mehr als beim Cuproselenid.

Salz- und Schwefelsäure wirken auf das Selenit etwa gleich stark ein, und eine Konzentration von 0,1 n ist zur völligen Lösung hinreichend.

Von den Seleniden wird besonders stark das Cu_2Se angegriffen, auch bereits durch sehr verdünnte Säuren. Die Einwirkung von Salzsäure ist deutlich stärker als die der Schwefelsäure.

CuSe wird erst oberhalb einer Konzentration von 0,2 n merklich

angegriffen, freilich lange nicht so stark wie das Cu_2Se . Selen geht in keinem Falle in Lösung.

Essigsäure erweist sich als völlig ungeeignet, da das Selenit nur unvollständig gelöst wird, gleichzeitig aber die Selenide etwa ebenso stark bzw. stärker angegriffen werden wie durch Schwefelsäure gleicher Konzentration.

Ammoniak, Salzsäure und Schwefelsäure sind recht geeignete Lösungsmittel in Konzentrationen von 0,2—2 n, jedoch wirken sie in längerer Zeit bereits merklich auf die Selenide ein.

Es schien uns, als ob dieser Angriff bedingt sei durch den Sauerstoffgehalt der benutzten Lösungen bzw. den Luftraum der Schüttelflaschen. Durch Ausführung der Versuche bei kurzer Einwirkungs-dauer und in absolut luftfreier Lösung sollte sich die Menge des aus dem Selenid löslichen Kupfers zurückdrängen lassen. Das Ergebnis einer Versuchsreihe, in der 0,8 g Selenid mit 100 cm³ 0,2—2 n absolut luftfreien Lösungen 2 und 5 Minuten behandelt wurden, zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2
Löslichkeit von Cu_2Se und CuSe in luftfreien Lösungsmitteln

Stoff	Konzentration des Lösungsmittels	Es werden mg Cu gelöst durch:					
		Ammoniak		Salzsäure		Schwefelsäure	
		2 Min.	5 Min.	2 Min.	5 Min.	2 Min.	5 Min.
Cu_2Se	0,2 n.	5,64	5,88	5,64	5,88	4,04	4,04
Cu_2Se	0,5 n.	6,76	7,68	7,00	7,68	4,04	4,08
Cu_2Se	1,0 n.	7,20	8,32	7,60	7,88	4,04	4,28
Cu_2Se	2,0 n.	8,60	9,48	7,60	8,32	4,28	4,52
CuSe	0,2 n.	0,14	0,21	0,22	0,22	0,06	0,05
CuSe	0,5 n.	0,19	0,22	0,32	0,36	0,06	0,06
CuSe	1,0 n.	0,25	0,33	0,50	0,52	0,07	0,07
CuSe	2,0 n.	0,30	0,34	0,70	0,74	0,09	0,10

Es ist eine Verringerung des gelösten Kupfers eingetreten, obwohl nicht in dem erwarteten Maße. Auch an völlig sauerstofffreie Lösungsmittel gibt Cu_2Se in einigen Minuten schon merkliche Mengen Kupfer ab, während unter den gleichen Bedingungen CuSe erheblich weniger, ja beinahe gar nicht angegriffen wird. Schwefelsäure zeigt durchweg die geringste Einwirkung, während Ammoniak und Salzsäure etwa gleich stark reagieren. Eine geringe Zunahme der Löslichkeit mit der Zeit ist vorhanden, wenn auch nur in untergeordnetem Maßstabe. Selen konnte in keinem Falle in den Lösungen nachgewiesen werden.

Da die Verwendung völlig luftfreier Lösungen etwas umständlich ist, wurde in der nächsten Versuchsreihe die durch die Anwesenheit

von Luft bedingte größere Kupferlöslichkeit ermittelt. Damit ein nicht zu umfangreiches Material zu bearbeiten war, wurden nur 1 n-Lösungen angewandt, und die Einwirkungsdauer wurde auf 2,5 und 10 Minuten begrenzt. Es wirkten stets 100 cm³ Lösungsmittel auf 0,8 g Selenid ein, und zwar bei den Versuchen 1 und 2 in der bei der Arbeitsvorschrift später geschilderten Weise in völlig gefülltem Kölbchen luftfreie oder eine aus der gewöhnlichen konzentrierten Laboratoriumslösung durch Verdünnen mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung. Im Versuch 3 wurde die Luftwirkung dadurch vergrößert, daß die Reaktion in einem halb gefüllten Kolben erfolgte, wodurch beim Schütteln die Gewähr für eine innige Sättigung der Flüssigkeit mit Luft gegeben war. Im Versuch 4 wurde außerdem noch 1 cm³ 3%-Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Die unter diesen Bedingungen aus den Seleniden Cu₂Se und CuSe gelösten Kupfermengen zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3

Löslichkeit von Cu₂Se und CuSe in lufthaltigem Lösungsmittel

Stoff	Lösungsmittel ist:	Es werden mg Cu gelöst in Minuten durch:								
		n-Ammoniak			n-Salzsäure			n-Schwefelsäure		
		2'	5'	10'	2'	5'	10'	2'	5'	10'
Cu ₂ Se	1. luftfrei	7,2	8,3	8,3	7,2	7,9	8,8	4,0	4,3	4,5
Cu ₂ Se	2. lufthaltig	7,5	9,0	9,5	7,5	8,2	8,9	4,0	4,5	5,0
Cu ₂ Se	3. stark lufthaltig	8,3	9,9	10,8	13,1	16,7	18,3	5,4	5,9	5,9
Cu ₂ Se	4. stark lufthaltig + 1 cm ³ H ₂ O ₂	44,8	51,2	56,4	44,4	53,6	74,8	8,2	11,3	20,3
CuSe	1. luftfrei	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,6	0,1	0,1	0,1
CuSe	2. lufthaltig	0,3	0,4	0,4	0,6	0,6	0,7	0,1	0,1	0,1
CuSe	3. stark lufthaltig	0,3	0,5	0,6	0,7	0,7	1,5	0,1	0,1	0,1
CuSe	4. stark lufthaltig + 1 cm ³ H ₂ O ₂	0,8	1,0	1,5	1,2	1,5	2,1	0,2	0,4	0,6

Eine geringe Erhöhung der Kupferlöslichkeit durch lufthaltige Reagenzien ist zu beobachten, obwohl sie für praktische Fälle zu vernachlässigen sein dürfte, wenn nicht Verhältnisse wie in Versuch 3 vorliegen. Hier fällt vor allem die Steigerung bei der Salzsäure auf, wo sie etwa 100% beträgt.

Wie zu erwarten war, tritt bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd eine sehr starke Vermehrung des gelösten Kupfers ein, besonders beim Ammoniak und der Salzsäure, wobei auch stets etwas Selen in Lösung geht. Im Gegensatz zum Cu₂Se ist die Wirkung beim CuSe recht gering und auch bei Verwendung von Schwefelsäure ist eine Luftwirkung kaum zu beobachten.

Auf Grund dieser Versuchsreihe wird man zweckmäßig auf die Verwendung von Salzsäure verzichten und die Lösungsmittel durch Verdünnung der gewöhnlichen konzentrierten Reagenzien mit ausgekochtem Wasser bereiten und in einer Stärke von 0,5—1 n verwenden.

Von Bedeutung ist nunmehr die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit des Selenits. Zu diesem Zwecke wurden 0,8 g Kupferselenit mit 100 cm³ 0,2 bzw. 0,5 n-Schwefelsäure oder Ammoniak behandelt, und bestimmt, wieviel Prozent des Selenits in wechselnder Zeit gelöst waren. Die Ergebnisse sind kurz die folgenden: In 0,5 n-Lösungen ist das Selenit beim Umschütteln innerhalb von 1/2 Minute quantitativ gelöst. Die Wirkung der 0,2 n-Lösungen ist etwas schwächer, obwohl auch hier völlige Lösung eintritt. In 0,2 n-Ammoniak sind nach 1/2 Minute 55%, nach 1 Minute 83%, nach 5 Minuten 88% und nach 15 Minuten 100% gelöst. Für 0,2 n-Schwefelsäure sind die entsprechenden Zahlen: nach 1/2 Minute 72%, nach 1 Minute 84% und nach 5 Minuten 100%.

Arbeitsvorschrift

Auf Grund dieser gesamten Beobachtungen wurde die folgende Vorschrift zur Bestimmung von Kupferselenit neben Kupferseleniden angewandt:

Die möglichst fein gepulverte Probe, die nicht mehr als 0,8—1 g Kupferselenit enthalten darf, wird in einem 100-cm³-Erlenmeyerkölbchen (am besten mit Schliffstopfen) mit so viel 0,5 n-Ammoniak- oder Schwefelsäurelösung übergossen, daß nach Aufsetzen des Stopfens eine nur kleine Luftblase verbleibt. Dann wird der Kolben mit der Hand 2—3 Minuten geschüttelt, am besten durch Drehen über Kopf, so daß das Material dauernd durch die Flüssigkeit fällt. Anschließend wird filtriert, Kolben und Filter zweimal mit 5—10 cm³ verdünntem Lösungsmittel (0,1—0,5 n) ausgespült und dann mit ausgekochtem Wasser säurefrei gewaschen. Im Filtrat wird das gelöste Selen durch Reduktion mit SO₂ in stark salzsaurer Lösung abgeschieden und als Metall bestimmt. Die Multiplikation der Auswaage mit dem Faktor 2,8636 gibt die vorhandene Menge an CuSeO₃·2H₂O.

Ist die Bestimmung des gelösten Kupfers erwünscht, so erfolgt sie in dem durch Einengen von der Hauptmenge Salzsäure befreiten Filtrat der Selenfällung durch Abscheidung mit Schwefelwasserstoff. Die Multiplikation mit 3,5677 ergibt ebenfalls den Gehalt an CuSeO₃·2H₂O, wenn nicht Cu₂Se oder andere lösliche Kupferverbindungen (z. B. Malachit usw.) vorlagen.

Die Abtrennung der ungelösten Selenide erfolgt am besten durch Filtration unter Druck durch einen Jenaer Filtertiegel oder einen gewöhnlichen Goochtiiegel, dessen durchlochter Boden mit einem passenden Blättchen Filtrierpapier bedeckt ist.

Sind Carbonate in der Probe vorhanden, so verzichtet man wegen der auftretenden Gasentwicklung besser auf die Extraktion mit Säure und verwendet 0,5 n-Ammoniak als Lösungsmittel.

Die Leistungsfähigkeit der Methode

Zur Prüfung der Methode wurden Gemische eingewogener Mengen von Kupferselenit und Cupro- bzw. Cupriselenid analysiert und sowohl 0,5 n-Ammoniak als auch 0,5 n-Schwefelsäure als Lösungsmittel verwandt. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 4—7, in denen in Milligramm eingetragen sind die Einwaagen an Selenit und Selenid, die in der Lösung gefundenen Mengen Selen und Kupfer und die auf Grund der Einwaagen berechneten Mengen an löslichem (dem Kupferselenit entsprechenden) Selen und Kupfer; dann die aus dem gefundenen Selen und Kupfer berechneten Mengen an Kupferselenit und schließlich deren Differenz gegen die Einwaagen.

Tabelle 4

Trennung von Kupferselenit und Cupriselenid durch 0,5 n-Ammoniak

Nr.	Einwaage		Gefunden		Berechnet		CuSeO ₃ ·2H ₂ O berechnet aus		Differenz gegen Einwaage	
	CuSe	CuSeO ₃ ·2H ₂ O	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu
1	200,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	1,4	± 0,0	+ 1,4
2	200,0	24,0	8,4	7,6	8,4	6,7	24,0	27,1	± 0,0	+ 3,1
3	178,3	50,4	17,5	14,0	17,6	14,1	50,1	50,1	— 0,3	— 0,3
4	100,0	104,1	36,2	29,2	36,3	29,2	103,7	104,1	— 0,4	± 0,0
5	73,2	128,2	44,8	35,9	44,8	35,9	128,2	128,2	± 0,0	± 0,0
6	50,0	152,3	53,2	41,7	53,2	42,7	152,3	148,8	± 0,0	— 3,5
7	0,0	200,0	69,6	55,8	69,8	56,1	199,4	199,1	— 0,6	— 0,9

Die Ergebnisse sind recht gut, und die beobachteten Abweichungen dürften innerhalb der Fehlergrenzen der benutzten Bestimmungsmethoden für Selen und Kupfer liegen. Die aus den Selenwerten berechneten Mengen an Kupferselenit stimmen recht gut mit den Einwaagen überein. Infolge der geringen Löslichkeit vom CuSe sind auch die aus den Kupferwerten berechneten Mengen an Kupferselenit recht gut brauchbar, abgesehen von Versuch 6, wo eine Fehlbestimmung des Kupfers vorliegen dürfte, und den Versuchen 1 und 2, wo die geringe Löslichkeit des CuSe einen Plusfehler bewirkt.

Tabelle 5

Trennung von Kupferselenit und Cupriselenid
durch 0,5 n-Schwefelsäure

Nr.	Einwaage		Gefunden		Berechnet		CuSeO ₃ 2H ₂ O berechnet aus		Differ. gegen Einwaage	
	CuSe	CuSeO ₃ 2H ₂ O	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu
1	200,0	0,0	0,0	0,16	0,0	0,0	±0,0	0,6	± 0,0	+ 0,6
2	200,0	8,6	3,0	3,1	3,0	2,4	8,6	10,8	± 0,0	+ 2,2
3	200,0	15,6	5,3	4,6	5,4	4,4	15,2	16,4	- 0,4	+ 0,8
4	200,0	28,1	9,7	8,6	9,8	7,9	27,8	30,7	- 0,3	+ 2,6
5	150,0	29,9	10,3	8,8	10,4	8,4	29,5	31,4	- 0,4	+ 0,5
6	150,0	38,8	13,7	11,3	13,6	10,9	39,2	40,3	+ 0,4	+ 1,5
7	100,0	100,0	35,1	29,2	34,9	28,0	100,5	104,2	+ 0,5	+ 4,2
8	100,0	120,0	41,3	33,2	41,9	33,6	118,3	118,4	- 1,7	- 1,6
9	70,0	133,3	46,8	37,6	46,6	37,4	134,0	134,1	+ 0,7	+ 0,8
10	50,0	112,8	39,5	31,8	39,4	31,6	113,1	113,4	+ 0,3	+ 0,6
11	30,0	166,7	58,4	47,3	58,2	46,7	167,2	168,7	+ 0,5	+ 2,0
12	20,0	191,1	66,3	54,2	66,7	53,7	189,9	193,4	- 1,2	+ 2,3
13	0,0	204,5	71,2	57,7	71,2	57,3	204,5	205,8	± 0,0	+ 0,7

Die aus den gefundenen Selenwerten berechneten Kupferselenitmengen stimmen recht gut mit den angewandten überein, abgesehen von Versuch 8, wo eine Differenz von -1,7 mg zu beobachten ist.

Die aus den Kupferwerten errechneten Zahlen sind weniger gut und durchweg etwas zu hoch, wie es ja auch von vornherein zu vermuten war.

Die beim Selen beobachteten Abweichungen dürften auch hier völlig durch die unvermeidlichen Fehler bei der Bestimmung zu erklären sein. Vielleicht ist die große Differenz in Versuch 8 durch einen Fehler in der Einwaage des Kupferselenits zu begründen, da auch gleichzeitig der gefundene Kupferwert um die gleiche Zahl zu niedrig ausfällt.

Tabelle 6

Trennung von Kupferselenit und Cuproselenid
durch 0,5 n-Ammoniak

Nr.	Einwaage		Gefunden		Berechnet		CuSeO ₃ 2H ₂ O berechnet aus		Differ. gegen Einwaage	
	Cu ₂ Se	CuSeO ₃ 2H ₂ O	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu
1	200	0,0	0,1	7,7	0,0	0,0	0,3	27,5	+0,3	+27,5
2	200	22,7	8,1	10,1	8,0	6,4	23,1	36,0	+0,4	+13,3
3	150	55,7	19,4	28,5	19,4	15,8	55,7	101,7	±0,0	+46,0
4	150	73,7	25,5	28,0	25,6	20,5	73,5	99,0	- 0,2	+25,3
5	100	101,3	35,3	37,2	35,3	28,4	101,3	132,8	±0,0	+31,5
6	100	124,0	43,4	38,8	43,2	34,8	124,4	139,4	+0,4	+15,4
7	50	181,5	63,0	55,1	62,9	50,8	181,8	196,6	+0,3	+15,1
8	50	183,5	63,9	54,7	63,8	51,5	183,0	195,2	+0,5	+11,7
9	0	200,0	69,5	56,2	69,5	56,2	200,0	200,0	±0,0	± 0,0

Die auf Grund der gefundenen Selenwerte berechneten Zahlen für das Kupferselenit stimmen recht gut mit den angewandten Mengen überein, obwohl durchweg die Neigung zu etwas zu hohen Werten besteht. Dagegen sind die aus den Kupferwerten berechneten Zahlen gänzlich unbrauchbar und ganz erheblich zu hoch, wie es auch von vornherein zu erwarten war. Auch eine Korrektur der Kupferwerte durch den für das Cuproselenid erhaltenen Wert gibt keine Besserung, da eine gewisse Schwankung hierin vorhanden ist.

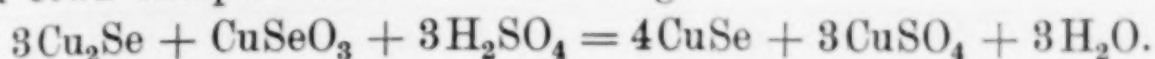
Die bei der Verwendung von 0,5 n-Schwefelsäure als Lösungsmittel erhaltenen Zahlen zeigt die Tabelle 7, die zu unserer Überraschung die Unbrauchbarkeit der Extraktion mit Schwefelsäure bei Anwesenheit von Cuproselenid ergab.

Tabelle 7
Trennung von Kupferselenit und Cuproselenid durch 0,5 n-Schwefelsäure

Nr.	Einwaage		Gefunden		Berechnet		CuSeO ₃ · 2H ₂ O berechnet aus		Differenz	
	Cu ₂ Se	CuSeO ₃ · 2H ₂ O	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu
1	200	0,0	0,2	10,1	0,0	0,0	0,6	36,0	+ 0,6	+36,0
2	200	19,6	3,4	23,6	6,8	5,5	9,7	84,2	- 9,9	+64,6
3	200	19,9	3,1	20,0	6,9	5,6	8,9	71,4	- 11,0	+51,5
4	200	34,5	6,3	28,6	12,0	9,7	18,0	102,1	- 16,5	+67,6
5	200	34,7	6,1	29,6	12,4	10,0	17,5	100,6	- 17,2	+65,9
6	150	59,4	20,0	27,3	20,6	16,7	57,3	97,4	- 2,1	+38,0
7	100	107,5	37,5	40,6	37,4	30,2	107,8	145,0	+ 0,3	+37,5
8	100	138,7	48,3	49,4	48,2	38,9	138,8	176,3	+ 0,1	+35,6
9	20	181,6	61,4	54,7	62,8	50,9	175,8	195,2	- 5,8	+13,6
10	20	183,0	63,2	—	63,5	51,4	182,0	—	- 1,0	—
11	20	183,5	62,6	55,0	63,6	51,5	179,3	196,2	- 4,2	+12,7
12	20	201	69,6	59,4	69,8	56,5	199,3	211,9	- 1,7	+10,9

Die aus den Kupferwerten errechneten Werte für das Selenit sind alle ganz erheblich zu hoch; aber auch die aus den Selenwerten errechneten Zahlen sind durchweg falsch und zwar fast stets merklich zu niedrig. Anscheinend besteht ein Zusammenhang zwischen beiden Werten, und zwar in dem Sinne, daß, je niedriger die aus dem Selenwert errechnete Selenitmenge ist, um so höher die aus dem gleichzeitig auftretenden Kupferwert errechnete wird. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß in der sauren Lösung eine Einwirkung des gelösten Selenits auf das Cuprosalz eintritt unter Ausscheidung von Selen und unter Auflösung von Kupfer. Systematische Versuchsreihen, über die später zu berichten sein wird, zeigten, daß in saurer Lösung Kupferselenit bzw. Selenige Säure auf Cuproselenid einwirken

in dem Sinne, daß das Selenit zu unlöslichem Cupriselenid reduziert wird etwa entsprechend der Gleichung:



Die Schnelligkeit dieses Umsatzes erweist sich als abhängig von der Korngröße des Selenides und der Reaktionstemperatur. Bei passend gewählten Arbeitsbedingungen gelingt es einerseits leicht, aus Cu_2Se und einem Überschuß von Seleniger Säure und Schwefelsäure reines CuSe zu erhalten; andererseits einer schwefelsauren Lösung von Seleniger Säure durch einen Überschuß von festem Cu_2Se alles Selen zu entziehen. Wurden beispielsweise 1,9 g Cu_2Se und 0,48 g SeO_2 (entsprechend der angeführten Gleichung) in 100 cm³ 0,25 n-Schwefelsäure bei gelegentlichem Umschütteln 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so wurden 0,30 g SeO_2 vom Cu_2Se aufgenommen; nach 3 Stunden war der Umsatz vollständig, die Lösung war selenfrei und die Analyse des Bodenkörpers ergab 37,44% Cu und 62,38% Se, während reines CuSe enthalten soll 38,38% Cu und 61,62% Se. Das Cu_2Se ist demnach völlig in CuSe übergegangen.

Wurde geschmolzenes, grob zerkleinertes Cu_2Se mit der Lösung von H_2SeO_3 in 0,25 n- H_2SO_4 während 60 Stunden bei 15° gelegentlich geschüttelt, so wurden rund 60% des ursprünglich vorhandenen Selens vom Bodenkörper aufgenommen. Wurde der gleiche Versuch bei Wasserbadtemperatur durchgeführt, so betrug der Umsatz in 3 Stunden 99% und der Bodenkörper ging quantitativ in CuSe über.

Aus diesen Gründen ist die Verwendung von Säure zur Extraktion des Kupferselenits nicht anwendbar, wenn als Bodenkörper Cuproselenid vorliegen sollte.

In ammoniakalischer Lösung tritt diese Reaktion nicht ein bzw. verläuft sie so langsam, daß sie nicht störend in Erscheinung tritt. Ammoniak bleibt daher als Extraktionsmittel auch in diesem Falle brauchbar. Die Arbeitsvorschrift ist demnach in der Richtung zu ergänzen, daß bei Anwesenheit von Cuproselenid nur 0,5 n-Ammoniak als Lösungsmittel für Kupferselenit brauchbar ist und die Berechnung des Selenits nur auf Grund des gelösten Selens erfolgen darf.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens für die praktische Analyse geht aus den folgenden Beispielen hervor, wo den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Gemischen synthetischer Selenide bekannte Mengen an Kupferselenit zugesetzt und der Prozentgehalt durch Ammoniakextraktion bestimmt wurde. Die Versuchsanordnung und die angewandten Gehalte ergibt die Tabelle 8. Das Selenit wurde auf Grund des gelösten Selens berechnet.

Tabelle 8

Untersuchung von CuSeO_3 -haltigen Seleniden

Nr.	Gemisch der Selenide	Zusatz an $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in %	Angew. Subst. g	Selen:		Gefunden $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ %	Fehler %
				gelöst mg	Soll-gehalt mg		
1	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuSe}$ 1 : 1	3,75	0,853	10,9	11,2	3,66	-0,09
2	$\text{CuSe} + \text{Cu}_2\text{Se}$ 1 : 5	15,30	0,735	39,5	39,3	15,39	+0,09
3	$10\% \text{ Cu}_2\text{Se} + 50\% \text{ CuSe}$ $+ 30\% \text{ PbSe}$	9,85	0,780	27,3	26,8	10,20	+0,35
4	$50\% \text{ PbSe} + 10\% \text{ CuSe}$ $20\% \text{ Cu}_2\text{Se} + 15\% \text{ Ag}_2\text{Se}$	4,85	0,831	14,4	14,1	4,97	+0,12
5	$45\% \text{ Cu}_2\text{Se} + 45\% \text{ Ag}_2\text{Se}$ $+ 5\% \text{ CuSe}$	3,35	1,035	12,0	12,1	3,20	-0,15
6	Eukairit, synth. $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{Se}$	10,27	0,535	19,3	19,2	10,34	+0,07
7	$30\% \text{ CuSe} + 30\% \text{ Cu}_2\text{Se}$ $35\% \text{ CuCO}_3$	5,48	0,921	17,7	17,6	5,50	+0,02
8	$10\% \text{ PbSe} + 20\% \text{ CuSe}$ $+ 65\% \text{ CaCO}_3$	4,23	2,325	34,1	34,3	4,22	-0,01

Es zeigt sich, daß die gefundenen Selenwerte mit den aus dem angewandten Selenit errechneten innerhalb weniger Zehntel Milligramme übereinstimmen, und daß der aus diesen Zahlen berechnete prozentische Gehalt an Kupferselenit eine sehr gute Übereinstimmung mit den tatsächlich vorhandenen aufweist. Der Fehler schwankt im Durchschnitt um $\pm 0,1\%$ und beträgt nur in einem Falle mehr als $0,3\%$. Das Verfahren dürfte demnach für die praktische Analyse völlig genügen.

Tabelle 9

Chalkomenitgehalt einiger Kupferselenide

Nr.	Zusammensetzung des Erzes in %	Fundort	Einwaage in g	Gehalt an $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in %
1	Kupferselenid, $\text{Cu}_3\text{Se}_2 = 50\%$ $\text{PbSe} = 8,3\% - \text{CaCO}_3 = 30\%$ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 = 5\%$	Sierra de Umango	2,3521 0,8754	5,98 6,11
2	$\text{CuSe} = 55\% - \text{PbSe} 2\%$ $\text{Ag}_2\text{Se} = 1,5\%$	Sierra de Umango	1,0354 0,6213	40,25 40,05
3	$\text{CuSe} 65\% - \text{PbSe} 8\%$ $\text{Ag}_2\text{Se} 5\% - \text{CaCO}_3 = 5\%$	Umango	0,5375 0,2438	16,35 16,08
4	$\text{PbSe} 40,5\% \text{ CuSe} 35,3\%$ $\text{Ag}_2\text{Se} 1,75\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 2\% \text{ CaCO}_3 17,0\%$	Harz	1,1273 0,6358	4,25 4,31
5	$\text{CuSe} 12,5\% \text{ Cu}_2\text{Se} 15,6\%$ $\text{PbSe} 35,3\% \text{ HgSe} 5,7\% \text{ CaCO}_3 30\%$	Harz	2,5310 2,7253	0,85 1,10

Der nach diesem Verfahren ermittelte Selenitgehalt einiger natürlicher Kupferselenide, die durch mechanische Aufbereitung weitgehend von der Gangart (hauptsächlich Kalkspat) befreit waren, ist in Tabelle 9 zusammengestellt.

Zur Berechnung ist nur der Selenwert brauchbar, da etwa vorhandenes Kupfercarbonat ebenfalls in Ammoniak löslich ist und völlig falsche Bilder ergeben würde. Es zeigt sich, daß einige Erze recht hohe Gehalte an Chalkomenit ($\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aufweisen, der, wie mikroskopische Untersuchungen zeigen, recht innig mit den Seleniden verwachsen ist.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Kupferselenit neben den Kupferseleniden ausgearbeitet, die auf der Löslichkeit des Selenits in 0,5 n-Ammoniak und der Bestimmung des gelösten Selens beruht.

Die Verwendung von Säuren als Lösungsmittel ist wegen der bei Anwesenheit von Cuproselenid auftretenden Nebenreaktion zwischen Cuproselenid und Kupferselenit zu vermeiden.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird an künstlichen Selenid-Selenitgemischen geprüft, und der Selenitgehalt einiger Kupfer-Selenminerale bestimmt.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1931.

Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. II. Bemerkungen zur Aufbereitung der Kupferselenide.

Von W. GEILMANN

Die in der Natur auftretenden Selenide finden sich vielfach fein verteilt im Kalkspat oder Carbonatgestein eingesprengt, so daß für ihre chemische Untersuchung eine Aufbereitung erforderlich ist. Die Hauptmenge der Gangart läßt sich durch Schlämmen des gepulverten Materials mit Bromoform entfernen; jedoch enthält der Rückstand noch reichlich Gangart, deren Dichte durch anhaftende Selenidkörnchen so weit erhöht ist, daß sie nicht abgeschlämmt werden können. Zu ihrer Entfernung wird eine kurze Behandlung mit verdünnter Mineral- oder auch Essigsäure empfohlen, durch die das Selenid nicht bzw. kaum angegriffen werden soll, eine Ansicht, der nicht zugestimmt werden kann.

Zur Feststellung des auftretenden Angriffs der Selenide beim Fortlösen der Gangart wurden 2 g Carbonat mit 0,2 g synthetisch hergestelltem Kupferselenid innig gemischt und fein zerrieben. Nach Zusatz von 5 cm³ Wasser wurde durch tropfenweisen Zusatz von 2 n-Salzsäure das Carbonat fortgelöst, das in Lösung gegangene Kupfer bestimmt und hieraus die Zusammensetzung des hinterbliebenen Selenids berechnet. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 1

Veränderung der Kupferselenide beim Fortlösen der Gangart durch Salzsäure

Angewandtes Selenid	Gangart	Cu gelöst in mg	Bodenkörper			
			Zusammensetzung		Molverhältnis	
			% Cu	% Se	Cu	Se
Cu ₂ Se	Marmor	2,1	61,09	38,91	1,96	1
	Magnesit	2,4	61,03	38,97	1,95	1
	Kalkstein	5,3	60,4	39,6	1,90	1
CuSe	Marmor	0,75	44,33	55,67	0,992	1
	Magnesit	0,91	44,3	55,7	0,991	1
	Kalkstein	1,20	44,09	55,81	0,990	1

Es wird etwas Kupfer aus dem Selenid gelöst, besonders beim Cu₂Se, und dadurch die Zusammensetzung des Bodenkörpers geändert,

da kein Selen in Lösung geht. Jedoch ist die Einwirkung nicht so stark, wie erwartet wurde. Der Grund liegt in der geringen Konzentration an freier Säure, die schnell durch das Carbonat neutralisiert wird und in der Abwesenheit von Sauerstoff, der durch die stürmisch entweichende Kohlensäure mitgerissen bzw. abgeschlossen wird.

Auffällig ist die erhöhte Löslichkeit des Kupfers bei Verwendung des Kalksteins mit einem Eisengehalt von 0,37%.

Sauere Lösungen von Ferrisalzen zeigen eine starke Einwirkung auf Cu_2Se und lösen unter Reduktion zum Ferrosalz so lange Kupfer heraus, bis CuSe verbleibt, das nicht mehr angegriffen wird.

Die Wirkung der Eisensalze darf für die Praxis nicht unterschätzt werden, da beim Schlämmen eine Eisenanreicherung beim Selenid stattfindet, so daß auch in den Fällen, wo die ursprüngliche Gangart nur geringe Mengen Eisen enthielt, mit Störungen zu rechnen sein wird. Zur Feststellung des Einflusses leichtlöslicher Ferrisalze wurde reiner, feinzerriebener Marmor mit gemessenen Mengen eingestellter Eisenchloridlösung versetzt und eingetrocknet. Hiervon wurden 2 g mit 0,2 g Selenid gemischt und das Carbonat wie vorhin durch tropfenweisen Salzsäurezusatz gelöst. Die Ergebnisse, die beim Cu_2Se erhalten sind, gibt die Tabelle 2.

Tabelle 2

Veränderung von Cu_2Se beim Fortlösen eisenhaltigen Marmors

Eisengehalt		Gelöstes Cu in mg	Bodenkörper			
mg Fe_2O_3	% Fe_2O_3 im Marmor		Zusammensetzung		Molverhältnis	
			% Cu	% Se	Cu	Se
0,0	0,0	1,8	61,24	38,74	1,970	1
5,0	0,25	4,8	60,66	39,31	1,921	1
10,0	0,50	8,0	60,0	40,0	1,869	1
20,0	1,00	20,7	57,17	42,83	1,662	1
50,0	2,50	38,4	52,48	47,52	1,376	1
100,0	5,00	54,3	47,3	52,7	1,18	1
200,0	10,00	63,9	43,57	56,43	0,962	1

Der Einfluß des löslichen Ferrieisens auf Kuproselenid ist recht merklich; etwas größere Mengen können eine weitgehende Veränderung in der Zusammensetzung des zurückbleibenden Selenides hervorbringen und es quantitativ in Cupriselenid überführen.

Die Ergebnisse einer gleichartigen Versuchsreihe mit Cupriselenid sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Veränderung von CuSe beim Fortlösen eisenhaltigen Marmors

Eisengehalt		Gelöstes Cu in mg	Bodenkörper			
mg Fe ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃ im Marmor		Zusammensetzung		Molverhältnis	
			% Cu	% Se	Cu	Se
0,0	0,0	0,8	44,28	55,72	0,990	1
5,0	0,25	1,3	44,14	55,86	0,984	1
10,0	0,50	1,3	44,14	55,86	0,984	1
20,0	1,00	1,7	44,02	55,98	0,980	1
50,0	2,50	1,8	44,00	56,01	0,979	1
100,0	5,00	2,2	43,88	56,11	0,974	1
200,0	10,00	2,6	43,77	56,23	0,970	1

Auch hier macht sich eine stärkere Löslichkeit durch steigende Ferrisalzmengen bemerkbar, jedoch ist die Einwirkung an und für sich gering im Vergleich zu derjenigen beim Cuproselenid. Selen geht nicht in Lösung.

Noch weniger als Salzsäure ist Essigsäure zum Fortlösen der Gangart geeignet, da sie die Carbonate viel schlechter löst, so daß mit erheblich längeren Einwirkungszeiten und höheren Säurekonzentrationen, teilweise bei gelinder Wärme, gearbeitet werden muß, wodurch ein erheblich stärkerer Angriff der Selenide bedingt ist, wie die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4

Veränderung der Kupferselenide beim Fortlösen der Gangart durch Essigsäure

Angewandtes Selenid	Gangart	Cu gelöst in mg	Bodenkörper			
			Zusammensetzung		Molverhältnis	
			% Cu	% Se	Cu	Se
Cu ₂ Se	Marmor	8,8	59,83	40,17	1,858	1
	Magnesit	9,0	59,79	40,21	1,853	1
	Kalkstein	11,7	59,21	40,79	1,805	1
CuSe	Marmor	0,8	44,28	55,72	0,990	1
	Magnesit	1,0	44,22	55,78	0,988	1
	Kalkstein	1,6	44,01	55,99	0,980	1

Es ist demnach von der Verwendung von Säuren zur Aufbereitung der natürlich vorkommenden Kupferselenide abzuraten, wenn das Material chemisch untersucht werden soll. Nicht nur die Gangart wird entfernt, sondern es tritt auch eine mehr oder weniger starke Einwirkung auf die Selenide ein, die bei eisenhaltiger Gangart besonders auf Cu₂Se recht erheblich werden kann.

Auch ein anderer Grund verbietet die Verwendung der Säuren. Gleichzeitig mit der Gangart wird das häufig auftretende Selenit

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entfernt, dessen Bestimmung für die Beurteilung des Selenides von großer Bedeutung sein kann.

Wie in vorhergehender Arbeit gezeigt ist, reagiert aber auch CuSeO_3 in saurer Lösung mit Cu_2Se , wodurch ebenfalls eine Veränderung des Selenides eintritt. Die mit großer Mühe ausgeführte chemische Analyse ergibt also gar nicht die Zusammensetzung des natürlich vorliegenden Produktes, sondern die eines in unkontrollierbarer Weise veränderten.

Die Aufbereitung der Naturprodukte darf daher nur auf rein mechanischem Wege erfolgen, sei es durch Auslesen des gepulverten Minerals unter dem Präpariermikroskop oder durch Schlämmen mit schweren organischen Flüssigkeiten, die nicht mit dem Mineral reagieren. Die nicht abtrennbaren Reste der Gangart sind mit in die Analyse hereinzunehmen und die Zusammensetzung des reinen Minerals ist durch Berechnung aus den Analysenzahlen zu ermitteln.

Die Bestimmung von Cu_2Se neben CuSe

Für eine angenäherte Bestimmung von Cu_2Se in einem Gemisch der beiden Selenide kann das Verhalten gegen saure Ferrisalzlösung herangezogen werden, an die Cu_2Se ein Mol Cu abgibt und dabei in das beständigere CuSe übergeht.

Ausgedehnte Versuchsreihen, bei denen die Korngröße der Selenide, die Zusammensetzung und Einwirkungsdauer der Ferrisalzlösung sowie andere Faktoren systematisch geändert wurden, zeigten, daß die besten Resultate nach dem folgenden Verfahren erhalten wurden:

Auf etwa 0,2 g des fein gepulverten Selenides läßt man 25 cm³ Ferrisalzlösung¹⁾ 20 Minuten unter häufigem kräftigen Umschütteln bei Zimmertemperatur einwirken. Nach der Filtration und gründlichem Auswaschen mit Wasser wird das in Lösung gegangene Kupfer bestimmt, und durch Multiplikationen mit dem Faktor 3,2459 das vorhandene Cu_2Se berechnet. Die Tabelle 5 zeigt die bei der Prüfung von Gemischen der synthetisch hergestellten Selenide erhaltenen Zahlenwerte.

Die zwischen den Sollwerten und den für Cu_2Se gefundenen Zahlen auftretenden Differenzen sind relativ groß und betragen im Durchschnitt einige Prozent. Durch Berücksichtigung der für CuSe

¹⁾ Die als Lösungsmittel dienende Ferrisalzlösung wird durch Auflösen von 24,2 g Ferriammonsulfat und 25 cm³ 2 n-Schwefelsäure in Wasser zu 500 cm³ Lösung bereitet. 25 cm³ enthalten 0,40 g Fe_2O_3 .

Tabelle 5

Bestimmung von Cu_2Se neben CuSe mit Ferrisalzlösung

Cu_2Se	Eingewogen in Gramm CuSe	Gelöstes Cu in mg			Prozentischer Gehalt an Cu_2Se			
		soll	gef.	Fehler	soll	gef.	Fehler	korrr.
0,000	0,200	0,0	1,6	+ 1,6	0,0	2,6	+ 2,6	0,0
0,025	0,175	7,7	10,5	+ 2,8	12,5	17,0	+ 4,5	14,8
0,05	0,150	15,4	18,5	+ 3,1	25,0	30,0	+ 5,0	27,4
0,075	0,125	23,1	25,2	+ 2,1	37,5	40,9	+ 3,4	38,3
0,100	0,100	30,8	33,2	+ 2,4	50,0	53,9	+ 3,9	51,3
0,125	0,075	38,5	40,4	+ 1,9	62,5	65,6	+ 3,1	63,0
0,150	0,050	46,2	47,9	+ 1,7	75,0	77,7	+ 2,7	75,1
0,175	0,025	53,9	54,7	+ 0,8	87,5	88,3	+ 1,3	86,2
0,200	0,000	61,6	61,8	+ 0,2	100,0	100,0	+ 0,3	97,7

gefundenen Löslichkeit werden die Werte verbessert. Immerhin bleiben sie auch dann noch so hoch, daß das Verfahren für exakte Messungen nicht zu empfehlen ist, um so mehr, da die Differenzen etwas abhängen vom Mischungsverhältnis der Selenide und nur bei peinlicher Innehaltung der Arbeitsbedingungen genau reproduzierbar sind. Durch Verwendung größerer Einwaagen und Bemessung der Ferrisalzmenge entsprechend dem vorhandenen Cu_2Se , lassen sich die Resultate noch günstiger gestalten, so daß mit Differenzen von etwa 1% zu rechnen ist, was für viele Fälle der Praxis genügen dürfte, ähnlich dem von POSNJAK¹⁾ für die Bestimmung von Cu_2S neben CuS angegebenen Verfahren.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß beim Lösen von Gangart durch Säuren ein merklicher Angriff der beigemischten Kupferselenide eintritt und daß in erster Linie Cu_2Se zersetzt wird; deshalb ist die Aufbereitung natürlich vorkommender Selenide mit Hilfe von Säuren zu verwerfen.

Zur angenäherten Bestimmung von Cu_2Se neben CuSe ist die Ermittlung des in Ferriammonsulfatlösung löslichen Kupfers brauchbar.

¹⁾ E. POSNJAK, Determination of Cupros and Cupric Sulfide in Mixture of One Another. Journ. Amer. Chem. Soc. **36** (1914), 2475—2479.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1931.

Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. III. Die Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid

Von FR. W. WRIGGE

Im Anschluß an eine andere Arbeit über die Trennung von Kupferselenit und Kupferseleniden schien es von Interesse, eine Methode zu finden, die es gestattet, Silberselenit neben dem Selenid zu bestimmen. Die Verhältnisse liegen bei den Silberverbindungen etwas einfacher, da ja Salzsäure als Lösungsmittel von vornherein ausscheidet, und das Silberselenid viel beständiger ist als das Cuproselenid. Auf Grund einer Angabe von FRIEDRICH¹⁾, nach der eine recht beträchtliche Löslichkeit von Silberselenit gegenüber einer sehr großen Beständigkeit des Selenides gegen Ammoniak vorhanden sein sollte, wurde zuerst Ammoniak als Lösungsmittel angewandt.

Das zu den Versuchen dienende Silberselenit war durch Fällung einer Silbernitratlösung mit der berechneten Menge Kaliumselenit erhalten. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und analysiert. Er enthielt 62,84% Silber und 23,33% Selen gegenüber einem theoretischen Gehalte von 62,91% Silber und 23,09% Selen. Die analytisch erhaltenen Werte wurden allen Berechnungen zugrunde gelegt.

Das durch Zusammenschmelzen von berechneten Mengen Silber und Selen unter Luftabschluß hergestellte Silberselenid entsprach in seiner Zusammensetzung fast genau der Theorie. (Es enthielt 73,07% Silber und 27,01% Selen statt 73,15% Silber und 26,85% Selen.)

Es wurde nun zunächst die Löslichkeit des Silberselenits in Abhängigkeit von der Konzentration des Ammoniaks und der Einwirkungszeit ermittelt. Zu diesem Zwecke wurden je 0,2 g Silberselenit mit 100 cm³ Ammoniak in einer 150 cm³ Glasstöpselflasche kräftig geschüttelt. Nach der geforderten Zeit wurde vom Ungelösten abfiltriert und in der Lösung das Silber und eventuell das Selen bestimmt.

¹⁾ K. FRIEDRICH, Z. angew. Chem. 15 (1902), 852.

Alle Analysen wurden nach einer neu ausgearbeiteten Methode ausgeführt, die im Prinzip darauf beruht, daß durch Reduktion in alkalischer Lösung die Metalle abgeschieden werden, während das Selen in Lösung bleibt. Eine eingehende Beschreibung und Kritik dieser Bestimmungsweise für Selenide und Selenite wird in anderem Zusammenhange veröffentlicht werden.

Die Zahlenwerte der Löslichkeitsbestimmung von reinem Silberselenit in Ammoniak sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Löslichkeit von Silberselenit in Ammoniak

Konz. von NH_3	Gelöst n. 1 Minute		Gelöst nach 5 Minuten		Gelöst nach 10 Minuten	
	mg	%	mg	%	mg	%
n/10	47,2	23,6	119,5	59,7	124,0	62,0
n/4	98,9	49,4	138,9	69,4	190,0	95,0
n/2	160,4	80,2	200,0	100,0	200,0	100,0
1 n	192,6	96,3	200,0	100,0	200,0	100,0
2 n	192,9	96,5	200,0	100,0	200,0	100,0

Schon in 100 cm^3 2 n-Ammoniak lösen sich nach einer Einwirkungszeit von nur 5—10 Minuten 0,2 g Silberselenit völlig auf.

Zur Feststellung der Löslichkeit von Silberselenid in Ammoniak wurde genau so verfahren. Es fand sich aber, daß selbst in konzentriertem Ammoniak (etwa 28% NH_3) eine merkliche Löslichkeit nicht festzustellen ist; sogar auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd konnten in der Lösung nur unwägbare Spuren Silber, aber kein Selen beobachtet werden.

Eine Trennung von Silberselenit und Selenid ist nach diesen Versuchen durch eine Behandlung mit Ammoniak sehr einfach zu erreichen, zumal auf Konzentration und Zeit wegen der völligen Unlöslichkeit des Silberselenids fast gar nicht zu achten ist.

Zum Vergleich wurde die Löslichkeit von Silberselenit in Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestimmt. Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung, deren Ausführung mit der oben beschriebenen übereinstimmt.

Tabelle 2
Löslichkeit von Silberselenit in Schwefelsäure

Konz. von H_2SO_4	Gelöst n. 1 Minute		Gelöst nach 5 Minuten		Gelöst nach 10 Minuten	
	mg	%	mg	%	mg	%
n/2	50,0	25,0	107,1	53,5	108,8	54,4
1 n	82,5	41,2	107,8	53,9	131,0	65,5
2 n	98,3	49,1	173,2	86,6	193,2	96,6

Die Löslichkeit des Silberselenits in Schwefelsäure ist zwar viel geringer als in Ammoniak, aber trotzdem wäre Schwefelsäure für eine Trennung brauchbar, da Silberselenid darin bis zu einer 2 n-Säure aufwärts völlig unlöslich ist.

Praktisch wurde für alle Trennungen stets Ammoniak verwendet; besonders aus dem Grunde, weil Schwefelsäure sich zur Bestimmung von Kupferselenit als weniger geeignet erwiesen hatte. Die Bestimmung wurde dabei nach dem folgenden Arbeitsverfahren durchgeführt.

Eine Substanzmenge, die nicht mehr als 0,2 g Silberselenit enthalten soll, wird in einen 150 cm³-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen eingewogen und mit 100 cm³ 2 n-Ammoniak etwa 5 Minuten kräftig geschüttelt. Dann wird filtriert, der Rückstand erst mit n/2-Ammoniak, dann mit Wasser gründlich gewaschen und das in Lösung gegangene Silber und Selen bestimmt. Durch Multiplikation der Silberwerte mit dem Faktor 1,5895 bzw. der Selenwerte mit dem Faktor 4,3302 wird der Gehalt an Silberselenit gefunden.

Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit der Methode wurden nach dem geschilderten Verfahren einige Trennungen von wechselnden Mengen Silberselenit und Selenid durchgeführt, deren Ergebnis in Tabelle 3 zusammengestellt ist.

Tabelle 3

Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid
(Berechnung der Silberselenitwerte auf Grund der Silberbestimmung)

Angewandt		Ag gef. mg	Ag ber. mg	Δ mg	Ag ₂ SeO ₃ mg	Abweichung	
Ag ₂ SeO ₃ mg	Ag ₂ Se mg					in mg	in ‰ der Einwaage
185,7	—	116,8	116,7	+0,1	185,9	+0,2	+0,11
129,4	100	81,1	81,3	-0,2	129,1	-0,3	-0,23
83,4	200	52,5	52,4	+0,1	83,6	+0,2	+0,23
80,5	200	50,7	50,6	+0,1	80,7	+0,2	+0,24
239,8	200	150,4	150,7	-0,3	239,4	-0,4	-0,17
242,5	200	152,7	152,4	+0,3	243,0	+0,5	+0,20
39,0	500	24,4	24,5	-0,1	38,9	-0,1	-0,25
180,2	500	112,6	113,2	-0,6	179,2	-1,0	-0,56
189,2	500	118,8	118,9	-0,1	189,1	-0,1	-0,05

Die Übereinstimmung der aus dem gelösten Silber erhaltenen Silberselenitmengen mit den Einwaagen ist bis auf einen Wert (-0,56‰) als völlig hinreichend zu bezeichnen. Die Tabelle 4 enthält zum Vergleich eine ähnliche Zusammenstellung, nur sind hier die Silberselenitwerte aus den Selenbestimmungen errechnet.

Tabelle 4

Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid
Berechnung der Silberselenitwerte auf Grund der Selenbestimmung)

Angewandt		Se gef. mg	Se ber. mg	Δ mg	Ag ₂ SeO ₃ mg	Abweichung	
Ag ₂ SeO ₃ mg	Ag ₂ Se mg					in mg	in % der Einwaage
185,7	—	43,3	43,3	$\pm 0,0$	185,7	0,0	0,00
118,1	50	28,0	27,6	+0,4	120,0	+1,9	+1,61
137,7	100	32,3	32,1	+0,2	138,4	+0,7	+0,51
358,2	100	82,9	83,5	-0,6	355,3	-2,9	-0,81
98,8	200	22,9	23,0	-0,1	98,1	-0,7	-0,70
169,6	200	39,8	39,6	+0,2	170,5	+0,9	+0,53
180,2	500	42,0	42,0	$\pm 0,0$	180,1	-0,1	-0,05
189,2	500	44,0	44,1	-0,1	188,6	-0,6	-0,32

Man sieht, daß die Fehler bei den Selenbestimmungen selbst zwar auch relativ gering sind, jedoch macht sich der ungünstige Umrechnungsfaktor für das Selenit sehr unangenehm bemerkbar. Man wird daher nach Möglichkeit der Berechnung stets den Silberwert zugrunde legen. Die Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid bietet jedoch, wie aus den angeführten Zahlen hervorgeht, bei der Extraktion mit Ammoniak keinerlei Schwierigkeiten.

Bei einer Bestimmung der Selenite des Silbers und Kupfers nebeneinander waren von vornherein Schwierigkeiten nicht zu erwarten, auch nicht bei Anwesenheit von Silberselenid. Daß solche tatsächlich fehlen, zeigt die Tabelle 5, in der Ergebnisse derartiger Versuche zusammengestellt sind.

Tabelle 5

Bestimmung von Silberselenit und Kupferselenit neben Silberselenid

Angew. Ag ₂ SeO ₃ mg	CuSeO ₃ 2H ₂ O mg	Ag ₂ Se mg	Ag gef. mg	Cu gef. mg	Se gef. mg	Ag ₂ SeO ₃ ber.	Δ mg	CuSeO ₃ ber.	Δ mg
201,4	51,4	—	126,3	14,5	65,4	201,0	-0,4	51,7	+0,3
154,5	106,3	—	96,5	29,6	73,7	153,6	-0,9	105,7	-0,6
104,2	150,5	—	66,0	42,0	76,9	105,0	+0,8	149,9	-0,6
50,1	208,0	—	31,5	58,1	84,0	50,1	$\pm 0,0$	207,4	-0,6
150,6	104,8	100	94,4	29,4	70,5	150,3	-0,3	104,8	$\pm 0,0$
101,8	99,6	200	63,9	28,0	58,5	101,7	-0,1	99,9	+0,3
52,6	55,1	500	33,2	15,5	31,9	52,8	+0,2	55,3	+0,2
—	205,4	500	—	57,7	71,5	—	$\pm 0,0$	205,8	+0,4

Weiterhin sollte noch geprüft werden, ob sich Silberselenit auch neben den Seleniden des Kupfers bestimmen läßt. Aus Vorversuchen ging hervor, daß durch Schwefelsäure eine Trennung unmöglich war, weil hier eine Austauschreaktion von Silber gegen

Kupfer stattfand. Aber auch die Versuche, eine Trennung durch Ammoniak zu erreichen, scheiterten an dem Eintreten dieser Umsetzung. Zu diesen Versuchen wurde eine Einwaage von etwa 0,2 g des Gemisches etwa 10 Minuten lang mit n-Ammoniak geschüttelt. Dann wurde vom Bodenkörper abfiltriert und in der Lösung Kupfer, Silber und Selen bestimmt. Je nach der Menge des vorhandenen Selenides gehen wechselnde Mengen Kupfer in Lösung, während Silber in den Bodenkörper eintritt. Weitere Versuche, diese und andere Austauschreaktionen bei Seleniden zu klären, sind in Bearbeitung und werden in anderem Zusammenhange veröffentlicht. Die Tabellen 6 und 7 zeigen eine Zusammenstellung der Zahlenwerte, die bei der Bestimmung von Silberselenit bei Gegenwart von Cupro- bzw. Cupriselenid erhalten wurden.

Tabelle 6
Bestimmung von Silberselenit neben Cuproselenid

Angewandt			Ag gef.	Ag ber.	Cu gef.	Se gef.	Ag ₂ SeO ₃ ber.	Differenz	
Ag ₂ SeO ₃ mg	Cu ₂ Se mg	Ag ₂ Se mg						in mg	in % der Einwaage
202,6	500	—	—	127,3	46,6	45,4	194,6	-8,0	-3,9
209,0	200	—	9,3	131,3	37,4	48,4	207,5	-1,5	-0,7
204,9	100	—	56,3	128,7	20,3	47,4	203,2	-1,7	-0,8
208,0	50	—	73,4	130,7	13,4	48,4	207,5	-0,5	-0,2
203,2	100	100	61,0	127,7	19,2	47,0	201,5	-1,7	-0,8

Tabelle 7
Bestimmung von Silberselenit neben Cupriselenid

Angewandt			Ag gef.	Ag ber.	Cu gef.	Se gef.	Ag ₂ SeO ₃ ber.	Differenz	
Ag ₂ SeO ₃ mg	CuSe mg	Ag ₂ Se mg						in mg	in % der Einwaage
204,1	500	—	—	128,3	32,5	48,2	206,6	+2,5	+1,2
206,0	200	—	Spur	129,4	29,8	48,2	206,6	+0,6	+0,3
204,6	100	—	63,0	128,6	16,2	47,7	204,5	-0,1	-0,05
201,6	50	—	87,8	126,7	7,5	47,1	201,8	+0,2	+0,1
208,1	100	100	72,7	130,8	14,6	49,0	210,0	+1,9	+0,9

Eine rechnerische Benutzung der erhaltenen Silberwerte ist völlig aussichtslos; man kann bei diesen Trennungen höchstens die Selenwerte zur Berechnung des vorhandenen Silberselenits heranziehen. Die Resultate sind dann jedoch nicht sehr genau zu erhalten. Immerhin kann man bei einer sorgfältigen Selenbestimmung noch brauchbare Werte errechnen. Völlig unmöglich ist nach den bisherigen Versuchen die Analyse eines Gemisches von Silberselenit,

Kupferselenit und Kupferseleniden; da die erhaltenen Silber-, Kupfer- und Selenwerte eine rechnerische Auswertung nicht zulassen.

Für die Anwendung in der Mineralanalyse ist dies jedoch ohne Bedeutung, da es höchst unwahrscheinlich ist, daß Silberselenit neben Kupferseleniden vorkommen wird, weil in den geologischen Zeitperioden ein quantitativer Austausch von Silber und Kupfer zu Silberselenid stattgefunden haben wird.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Silberselenit neben Silberselenid ausgearbeitet und auf ihre Leistungsfähigkeit unter verschiedenen Bedingungen geprüft. Auch für die Bestimmung von Silberselenit neben Kupferselenit oder den Kupferseleniden ist diese Methode brauchbar. Sie versagt jedoch, wenn Silberselenit, Kupferselenit und Kupferselenide gleichzeitig vorhanden sind.

Herrn Professor Dr. W. GEILMANN bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowie für sein dauerndes förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1931.

Beiträge zur Kenntnis der Selenide. I.**Die Bildung
der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung**

Von W. GEILMANN und FR. W. WRIGGE

Bei der Untersuchung natürlicher Kupferselenide drängte sich bei der Beobachtung der Verwachsungen von Selenit, Selenid und Gangart die Vermutung auf, daß die Selenide durch Reduktion der Selenite in wäßriger Lösung gebildet sein müßten.

Vorversuche ergaben, daß bei der Reduktion von Kupferselenit mit schwefliger Säure in wäßriger Lösung Kupferselenid entsteht, und daß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte weitgehend durch die Azidität der Lösung beeinflusst wird, so daß eine Verfolgung der Selenitbildung in Abhängigkeit von der Azidität von besonderem Interesse zu sein schien.

Als Ausgangsmaterial dienten die Kupferselenite $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$.

Das neutrale Selenit, $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, als Mineral Chalkomenit genannt, wurde nach L. F. NILSON¹⁾ durch Fällung einer kochenden Kupfersulfatlösung mit der berechneten Menge Kaliumselenitlösung als anfangs amorpher Niederschlag erhalten, der beim längeren Erwärmen mit der Lösung in das leuchtend blaue, fein kristalline Selenit überging. Nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen der abgesaugten Masse mit Alkohol und Äther ergab die Analyse:

$$\begin{aligned}\text{CuO} &= 35,37\% \text{ und } 35,63\%, \\ \text{SeO}_2 &= 49,11\% \text{ und } 49,14\%, \\ \text{H}_2\text{O} &= 15,52\% \text{ und } 15,23\%.\end{aligned}$$

während die Theorie für die Verbindung $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt,

$$\text{CuO} = 35,08\%, \text{ SeO}_2 = 49,03\% \text{ und } \text{H}_2\text{O} = 15,89\%.$$

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß es sich um die rhombische Form in vorwiegend bipyramidaler Ausbildung handelte.

¹⁾ L. F. NILSON, Bull. Soc. chim. 21 (1879), 255.

Dichtebestimmungen an Präparaten verschiedener Herstellung ergaben $D^{25/4} = 3,311$ und $3,314$.

FRIEDEL und SARASIN¹⁾ fanden für das natürliche Selenit den völlig abweichenden Wert $3,76$, jedoch vermuten sie, daß dieser infolge einer geringen Beimengung an Selenid etwas zu hoch sein dürfte.

Das basische Selenit $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$ erhielten wir durch Fällung einer kochenden Kupfersulfatlösung mit der berechneten Menge eines Gemisches von Kaliumselenit und Kalilauge als hellgrünes, nicht kristallines Produkt, das nach dem Trocknen bei 105° verwandelt wurde und aus basischem Selenit mit schwankendem Wassergehalt (zwischen 1 und 3 Mol) bestand. Zur Gewinnung des wasserfreien Salzes²⁾ wurde es im Bombenrohr 24 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, wobei es in eine dunkelolivgrüne, fein kristalline Masse überging, die nach dem Trocknen bei 105° völlig wasserfrei war und $58,94\%$ CuO und $41,21\%$ SeO_2 enthielt, entsprechend der Verbindung $\text{CuO} \cdot \text{CuSeO}_3$, für die sich berechnen $58,87\%$ CuO und $41,13\%$ SeO_2 .

Die Dichtemessung ergibt:

$$D^{25/4} = 4,917 \text{ bzw. } 4,908.$$

a) Die Reduktion von Cupriselenit $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Versuche führten wir in zylindrischen, starkwandigen Gefäßen aus Resistenzglas durch, die durch einen sorgfältigst festgebundenen Gummistopfen verschlossen werden konnten. Der Inhalt der Fläschchen betrug etwa 100 cm^3 bei einer Länge von etwa 15 cm und einer Weite von 3 cm .

Als Reduktionsmittel im sauren Gebiete dienten Gemische von Salzsäure und einer wäßrigen Lösung von NaHSO_3 , deren Gehalt durch Titration mit Jodlösung ermittelt und so berechnet wurde, daß 20 cm^3 einen Überschuß von 20% über die zur Reduktion von $0,5 \text{ g}$ Selenit erforderliche Menge an SO_2 enthielten.

Für Versuche in der Nähe des Neutralpunktes benutzten wir Mischungen wäßriger Na_2SO_3 und NaHSO_3 -Lösungen gleichen SO_2 -Gehaltes, während für das alkalische Gebiet ein Entwickler für photographische Zwecke, Metolhydrochinon, verwandt wurde.

Die einzelnen Versuche führten wir in der Weise durch, daß etwa $0,5 \text{ g}$ Selenit in ein Reduktionsgefäß eingewogen und mit 30 cm^3 der Reduktionslösung übergossen wurden. Nachdem der Stopfen

¹⁾ C. FRIEDEL u. EDM. SARASIN, Z. Kristallogr. 6 (1881), 301.

²⁾ BOUTZOUREANO, Ann. chim. phys. 18 (1889), 309.

schnell aufgesetzt und festgebunden war, wurde 2—3 Stunden im siedenden Wasserbade bei gelegentlichem Umschütteln erhitzt. Das gebildete Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten abfiltriert, erst mit ausgekochtem Wasser, dann kurz mit Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° analysiert.

Die Zusammensetzung der jeweils benutzten Reduktionsflüssigkeit und die mit ihnen erzielten Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1
Reduktion von $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei steigender Salzsäurekonzentration

Nr.	Reduktionsmittel	10 n-HCl cm ³	10 n-H ₂ O cm ³	Der Bodenkörper enthält in % der vorhand. Menge		Zusammensetzung des Niederschlages			
				Cu	Se	in %		Molverhältnis	
						Cu	Se	Cu	Se
1	30 cm ³ Entwickler	0,0	0,0	100,0	0,0	100 (Cu ₂ O)	0,0	—	—
2	20 cm ³ Na ₂ SO ₃	0,0	10,0	100,0	31,1	72,0	28,0	3,21	1
3	5 cm ³ NaHSO ₃ + 15 cm ³ Na ₂ SO ₃	0,0	10,0	100,0	62,8	56,8	43,2	1,64	1
4	10 cm ³ NaHSO ₃ + 10 cm ³ Na ₂ SO ₃	0,0	10,0	100,0	96,1	46,0	54,0	1,06	1
5	15 cm ³ NaHSO ₃ + 5 cm ³ Na ₂ SO ₃	0,0	10,0	100,0	100,0	45,0	55,0	1,01	1
6	20 cm ³ NaHSO ₃	0,0	10,0	100,0	100,0	45,0	55,0	1,02	1
7	" "	0,5	9,5	100,0	100,0	44,9	55,1	1,01	1
8	" "	1,0	9,0	100,0	100,0	45,1	54,9	1,02	1
9	" "	1,5	8,5	84,1	100,0	40,4	59,6	0,85	1
10	" "	2,0	8,0	67,6	100,0	35,7	64,3	0,69	1
11	" "	2,5	7,5	39,8	100,0	24,7	75,3	0,41	1
12	" "	3,0	7,0	33,8	100,0	20,5	79,5	0,32	1
13	" "	4,0	6,0	22,8	100,0	15,7	84,3	0,23	1
14	" "	5,0	5,0	17,9	100,0	12,9	87,1	0,18	1
15	" "	6,0	4,0	12,6	100,0	9,3	90,7	0,13	1
16	" "	7,0	3,0	10,0	100,0	7,6	92,4	0,10	1
17	" "	8,0	2,0	3,5	100,0	2,8	97,2	0,04	1
18	" "	9,0	1,0	0,9	100,0	0,7	99,3	0,01	1
19	" "	10,0	0,0	0,0	100,0	0,0	100,0	0,0	1

Eine angenäherte Bestimmung der Wasserstoffexponenten der Reduktionsflüssigkeiten 1—7 mit Hilfe von Indikatoren führte zu den Werten:

$$1 = p_H 12; \quad 2 = p_H 11; \quad 3 = p_H 7,5; \quad 4 = p_H 7; \quad 5 = p_H 6,5; \\ 6 = p_H 6; \quad 7 = p_H 1.$$

Diese Wasserstoffexponenten sind in den frisch gemischten Lösungen bestimmt; im Verlaufe der Reaktion dürften sie eine geringe Verschiebung ins saure Gebiet erleiden.

Es ergibt sich, daß eine Abscheidung von CuSe nur in neutraler bzw. schwach saurer Lösung erfolgt (Versuche 4—8), mit steigender

Azidität treten Gemische von CuSe und Se, schließlich nur reines Selen auf (8—19). In stärker alkalischer Lösung tritt nur eine quantitative Ausscheidung von Cu₂O ein, während das Selen als Alkaliselenit in der Lösung verbleibt. In den Versuchen 2 und 3 erscheinen Gemische von Cu₂O und CuSe, vielleicht auch etwas Cu₂Se.

In den Versuchen 4—8 setzt sofort die Bildung des CuSe ein, da sich die Flüssigkeit sofort schwarz färbt und nicht erst rot, wie es in den Fällen ist, wo reines Selen ausfällt.

Daß das in den Versuchen 4—8 erhaltene Produkt tatsächlich CuSe ist, läßt sich leicht durch eine Debye-Scherreraufnahme zeigen, die dasselbe Bild lieferte wie ein aus dem Schmelzfluß erhaltenes CuSe.

Werden die Reduktionsversuche in genau der gleichen Weise mit 10 n-Schwefelsäure durchgeführt, so erhält man entsprechende Resultate, wie die Tabelle 2 zeigt, mit dem einzigen Unterschiede, daß infolge der geringeren lösenden Wirkung von H₂SO₄¹⁾ Kupferselenid auch noch in stärker saurer Lösung entsteht.

Noch bei einem Zusatz von 3 cm³ Säure entsteht reines CuSe, während bei Verwendung der gleichen Salzsäuremenge bereits ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen CuSe und Se entstand, bei 10 cm³ H₂SO₄ tritt, im Gegensatz zur Salzsäure, kein reines Selen auf, sondern noch ein Gemisch etwa gleicher Teile CuSe und Selen.

Tabelle 2
Reduktion von CuSeO₃·2H₂O bei steigender Schwefelsäurekonzentration

Nr.	Reduktionsmittel	10 n- H ₂ SO ₄ cm ³	10 n- H ₂ O cm ³	Zusammensetzung des Niederschlages		Molverhältnis	
				% Cu	% Se	Cu	Se
1	20 cm ³ NaHSO ₃	—	10,0	45,1	54,9	1,02	1
2	" "	1,0	9,0	45,4	54,6	1,03	1
3	" "	3,0	7,0	45,1	54,9	1,02	1
4	" "	5,0	5,0	42,0	58,0	0,90	1
5	" "	7,0	3,0	40,5	59,5	0,85	1
6	" "	10,0	0,0	23,0	77,0	0,37	1

In allen Fällen wurde das Selen quantitativ abgeschieden, während mit steigender Säurekonzentration mehr und mehr Cu in der Lösung verblieb.

b) Die Reduktion des basischen Selenits CuO·CuSeO₃

Führt man die gleichen Versuchsreihen mit 0,5 g des basischen Selenits in salz- bzw. schwefelsaurer Lösung durch, so erhält man die in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellten Ergebnisse.

¹⁾ W. GEILMANN u. F. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 353.

Tabelle 3

Reduktion von CuOCuSeO_3 bei steigender Salzsäurekonzentration

Nr.	Reduktionsmittel	Red.-flüssigk.		Der Bodenkörper enthält:				Molverhältnis	
		10 n-Säure in cm^3	10 n- H_2O in cm^3	in % der möglichen Pro- zentmenge				Cu	Se
1	30 cm^3 Entwickler	0,0	0,0	100	0,0	100 (Cu_2O)	—	—	—
2	20 cm^3 Na_2SO_3	0,0	10,0	100	29,1	84,8	15,2	6,95	1
3	10 cm^3 Na_2SO_3 + 10 cm^3 NaHSO_3	0,0	10,0	98,6	100	61,3	38,7	1,98	1
4	20 cm^3 NaHSO_3	0,0	10,0	97,0	100	60,9	39,1	1,94	1
5	" "	1,0	9,0	61,6	100	49,7	50,3	1,23	1
6	" "	2,0	8,0	49,6	100	44,3	55,7	0,99	1
7	" "	3,0	7,0	43,6	100	40,9	59,1	0,86	1
8	" "	4,0	6,0	26,3	100	29,6	70,4	0,52	1

In alkalischer Lösung tritt wiederum die Abscheidung von Cu_2O ein, in neutraler (Versuch 3 und 4, pH 7,5 bzw. 7) scheidet sich Cu_2Se nahezu rein ab. Mit steigender Azidität fallen Gemische von Cu_2Se und CuSe , dann reines CuSe (Versuch 6), anschließend Gemische von CuSe und Se , und schließlich bei sehr starkem Säuregehalt entsteht reines Selen.

Auffällig ist, daß in diesem Falle das Bildungsgebiet des CuSe weiter in das Saure verschoben ist, wofür zwei Tatsachen verantwortlich sein können, einmal der höhere Kupfergehalt der Lösung und dann eine neutralisierende Wirkung des basischen Salzes, die jedoch rein rechnermäßig nicht so stark in Erscheinung treten dürfte.

In schwefelsaurer Lösung tritt genau das gleiche Bild auf mit dem einzigen Unterschiede, daß eine Verbreiterung der Bildungsgebiete der beiden Selenide im Vergleich zur salzsauren Lösung sich bemerkbar macht.

Tabelle 4

Reduktion von CuOCuSeO_3 bei steigender Schwefelsäurekonzentration

Nr.	Reduktionsmittel	Redukt.-flüssigk.		Zusammensetzung des Niederschlages		Molverhältnis	
		10 n- H_2SO_4 in cm^3	10 n- H_2O in cm^3	in %		Cu	Se
1	20 cm^3 NaHSO_3	0,0	10,0	60,5	39,5	1,91	1
2	" "	1,0	9,0	58,8	41,2	1,78	1
3	" "	3,0	7,0	57,7	42,3	1,70	1
4	" "	5,0	5,0	53,4	46,6	1,43	1
5	" "	7,0	3,0	43,1	56,9	0,94	1
6	" "	10,0	0,0	26,7	73,3	0,46	1

c) Die Reduktion der Selenite bei Kupferüberschuß

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie bisher mit dem neutralen und basischen Selenit und Natriumbisulfidlösung als Reduktionsmittel vorgenommen, jedoch wurde eine bekannte Menge Kupfersulfat zugegeben. Die Azidität der Lösungen war so bemessen, daß bei der Reduktion ohne Kupferzusatz beim neutralen Selenit ein Gemisch von CuSe und Se und beim basischen Selenit ein solches von Cu_2Se und CuSe zu erwarten war.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt die Tabelle 5.

Tabelle 5

Einfluß eines höheren Kupfergehalts der Lösungen auf die ausfallenden Selenide

Nr.	Cu-Überschuß in mg in 30 cm ³ -Lösung	0,5 g $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 cm ³ H_2SO_4 im Niederschlag				0,5 g CuO Cu SeO_3 2 cm ³ H_2SO_4 Zusammensetz. d. Niederschlg.			
		in %		Molverhältnis		in %		Molverhältnis	
		Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se	Cu	Se
1	0,0	39,9	60,1	0,83	1	59,1	40,9	1,80	1
2	177,1	55,4	44,6	1,55	1	60,5	39,5	1,91	1
3	354,2	56,2	43,8	1,60	1	60,5	39,5	1,90	1
4	531,3	57,8	42,2	1,71	1	60,6	39,4	1,92	1
5	708,4	59,0	41,0	1,79	1	60,8	39,2	1,93	1

Ein Kupferüberschuß in der Lösung bewirkt die Bildung eines kupferreicheren Bodenkörpers, als unter den gleichen Bedingungen bei der Reduktion der Selenite allein zu erwarten wäre. Der Einfluß der Säure kann durch steigende Kupfermengen weitgehend kompensiert werden.

Diese Versuche sind nicht in salzsaurer Lösung oder bei Anwesenheit größerer Mengen an Chloriden durchführbar, da dann stets neben dem Selenid Cuprochlorid (Cu_2Cl_2) in wechselnder Menge ausfällt.

Ergebnis

Auf Grund unserer Versuchsreihen läßt sich über die Reduktion der Kupferselenite in wäßriger Lösung zusammenfassend sagen:

1. Erfolgt die Reduktion in alkalischer Lösung, so entsteht niemals ein Selenid, sondern es scheidet sich Kupferoxydul ab, während das Selen als Alkaliselenit gelöst bleibt.

2. In neutraler oder schwach saurer Lösung bildet sich aus $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quantitativ CuSe . Mit steigender Azidität der Lösung treten zuerst Gemische von CuSe und Selen; schließlich tritt reines Selen auf.

3. Das basische Selenit CuOCuSeO_3 ergibt in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung Cu_2Se . Bei steigendem Säuregehalt bilden sich anfangs Gemische von Cu_2Se und CuSe , dann reines CuSe , anschließend Gemische von CuSe und Se , und schließlich bei genügend starker Azidität der Lösung ebenfalls reines Selen.

4. Erfolgt die Reduktion der Selenite in kupferhaltiger Lösung, so besteht bei neutraler und schwach saurer Reaktion die Neigung zur Bildung von Cu_2Se . In stärker saurer Lösung gilt dasselbe wie beim basischen Selenit, jedoch wird der Einfluß der Säure auf die Zusammensetzung des Reduktionsproduktes durch steigenden Kupfergehalt abgeschwächt, so daß die Bildungsgebiete der einzelnen Selenide erheblich weiter in das saure Gebiet verschoben werden.

Cuproselenid, Cu_2Se , entsteht demnach, genügend Kupfer im Vergleich zum Selen in der Lösung vorausgesetzt, nur in neutraler oder schwach saurer Lösung.

Cupriselenid, CuSe , bildet sich in neutraler bzw. schwach saurer Lösung dann, wenn nicht genügend Kupfer zur Bildung von Cu_2Se vorhanden ist. In kupferreichen Lösungen entsteht es bei höherem Säuregehalt, wo die Bildung von Cu_2Se nicht mehr möglich ist.

Unsere Ergebnisse stehen nun im Widerspruch mit denen, die L. M. CLARK¹⁾ bei der Reduktion von SeO_2 in kupferhaltigen Lösungen durch SO_2 erhielt und die ihn zu dem Schluß führten, daß stets Cu_2Se gebildet wird und daß bei höherer Azidität Gemische von Cu_2Se und Se auftreten.

Eine Wiederholung der Versuche von CLARK führte zu den von ihm angegebenen Niederschlägen, sowohl was Menge als auch Zusammensetzung anbetrifft, soweit überhaupt eine Reproduktion dieser Reduktionsversuche möglich ist.

Auf unsern Wunsch führte Herr Dr.-Ing. MEISEL²⁾ eine röntgenographische Untersuchung der erhaltenen Niederschläge durch mit dem Ergebnis, daß das Gitterbild des Cu_2Se erhalten wurde, wenn der Niederschlag das Molverhältnis $\text{Cu}:\text{Se} = 2:1$ zeigte; und daß beim Verhältnis $\text{Cu}:\text{Se} = 1:1$ nur das Diagramm vom CuSe auftrat. Es liegt demnach hier reines CuSe vor und nicht, wie CLARK annimmt, ein Gemisch von Cu_2Se und Se .

Es mußte CLARK dieser Irrtum bei der Deutung seiner Versuche unterlaufen, da die Erkennung eines solchen Gemisches nicht durch chemische Analyse, sondern nur auf röntgenographischem Wege

¹⁾ L. M. CLARK, Journ. chem. Soc. London 1928, S. 2388.

²⁾ Herrn Dr.-Ing. MEISEL danken wir herzlichst für seine Unterstützung.

möglich ist. Seine Angaben sind demnach in der Weise zu berichtigen, daß bei der Reduktion in ganz schwach saurer Lösung Cu_2Se entsteht, mit steigender Azidität treten Gemische von Cu_2Se und CuSe auf, dann reines CuSe und als Endprodukt der Reihe reines Selen.

In gleicher Weise sind auch die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe CLARK's zu berichtigen, in der die Einwirkung von gefällttem Selen auf Kupfersulfatlösungen steigender Azidität bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd geprüft wird. Auch hier bilden sich nicht Gemische von Cu_2Se und Selen, sondern die Zusammensetzung der erhaltenen Reduktionsprodukte geht mit zunehmender Azidität der Lösung von reinem Cu_2Se über das CuSe zum Endprodukt, reines Selen.

Die Frage, ob bei der Reduktion der Selenite direkt das Selenid gebildet wird, oder ob zuerst die Ausscheidung des Selens erfolgt, und die Selenidbildung durch Einwirkung der Kupfersalzlösung bei Anwesenheit des Reduktionsmittels auf dieses stattfindet, möchten wir auf Grund unserer Beobachtungen dahin beantworten, daß in allen den Fällen, wo die Voraussetzungen für eine quantitative Selenidbildung gegeben sind, das Selenid sofort entsteht. Denn beim Zusammentreffen des Selenits mit der Reduktionsflüssigkeit entsteht, meistens bereits in der Kälte, sofort ein schwarzer Niederschlag, während dann, wenn Selen allein oder in überwiegender Menge erscheint, zuerst eine Rotfärbung der Lösung auftritt.

Zusammenfassung

Es wurden die Bildungsbedingungen der Kupferselenide Cu_2Se und CuSe bei der Reduktion der Kupferselenite in wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Azidität ermittelt.

Cu_2Se entsteht nur in neutraler bzw. sehr schwach saurer Lösung, CuSe auch in stärker saurer. Die Ansicht, daß bei der Reduktion Gemische von Cu_2Se und Se entstehen, wird widerlegt und dahin berichtet, daß mit steigender Säurekonzentration auftreten: Cu_2Se , $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuSe}$, CuSe , $\text{CuSe} + \text{Se}$, reines Selen.

Herrn Prof. Dr. W. BILTZ danken wir für das unseren Arbeiten entgegengebrachte Interesse und die gewährte Unterstützung durch die Mittel des Instituts.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1931.

Reaktionsordnung zwischen Halogenen und organischen Oxysäuren oder ihren Salzen

Von W. V. BHAGWAT und N. R. DHAR¹⁾

Bei der Untersuchung der Reaktionen zwischen Brom und organischen Oxysäuren haben J. C. GHOSH und seine Mitarbeiter²⁾ festgestellt, daß die Reaktionen im Dunkeln für die organische Säure monomolekular, für das Brom aber bimolekular sind.

N. R. DHAR und Mitarbeiter³⁾ haben zahlreiche Reaktionen untersucht, bei denen Brom das Oxydationsmittel war; sie haben aber nicht eine Reaktion gefunden, bei der das Brom bimolekular reagierte. Andererseits stellten sie fest, daß die Reaktionen sämtlich in bezug auf Brom monomolekular sind.

Betrachtet man die Reaktion zwischen irgendeiner Oxysäure MH und Brom; $MH + Br = M' + HBr$, so sieht man, daß bei der Reaktion Bromwasserstoff gebildet wird. Es ist bekannt, und dies wird auch von GHOSH und PURKAYASTHA⁴⁾ zugegeben, daß Bromwasserstoff ein starker negativer Katalysator dieser Reaktionen ist. Wir sind daher der Meinung, daß die augenscheinliche Zunahme der Reaktionsordnung zurückzuführen ist auf die verzögernde Wirkung der Bromwasserstoffsäure, die sich bei dem Versuch bildet.

Mit der Zeit nimmt die Menge der entstehenden Bromwasserstoffsäure zu, und demnach fällt die Geschwindigkeit der Reaktion ab, und die Reaktion erscheint dann nicht mehr monomolekular, sondern bimolekular. In Wirklichkeit sind solche Reaktionen in bezug auf Brom monomolekular und nicht bimolekular, wie GHOSH und PURKAYASTHA angegeben haben.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ J. C. GHOSH u. Mitarbeiter, Z. phys. Chem. B 7 (1930), 276, 285.

³⁾ N. R. DHAR u. Mitarbeiter, Proc. K. Akad. Wet. Amst. 18 (1916), 1097; Journ. phys. Chem. 33 (1929), 850; Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 372; 184 (1929), 58; Journ. Indian chem. Soc. 6 (1929), 523.

⁴⁾ GHOSH u. PURKAYASTHA, l. c.

In dieser Arbeit werden wir zeigen, daß wir ziemlich übereinstimmende monomolekulare Koeffizienten für Brom erhalten, wenn der verzögernde Einfluß der Bromwasserstoffsäure, die sich im Laufe der Reaktion bildet, in geeigneter Weise berücksichtigt wird. Mit anderen Worten: die Abnahme der monomolekularen Koeffizienten bei Fortschreiten der Reaktion ist proportional der in dem Zeitraum entstandenen Bromwasserstoffsäure. In der folgenden Tabelle werden die von GHOSH und PURKAYASTHA erhaltenen Ergebnisse zum Vergleich mitgeteilt und sodann die Werte, die wir berechnet haben unter der Annahme, daß die Reaktion monomolekular in bezug auf Brom verläuft, wenn ein Überschuß der Oxysäure vorhanden ist.

Tabelle 1

Br₂ 0,0024 N. Phenylmilchsäure 0,1 M. Temp. 25° C

<i>t</i> in Minuten	0	20	40	70	100
<i>a</i> — <i>x</i>	0,0024	0,0015	0,00113	0,00082	0,00065
<i>K</i> ₂ (bimolekular)	—	12,5	11,7	11,5	11,2
<i>K</i> ₁ (monomolekular)	—	0,0102	0,00818	0,00666	0,00567
Abfall (beob.) von <i>K</i> ₁	—	—	0,00202	0,00354	0,00453 (I)
HBr, gebildet	—	0,0009	0,00127	0,00158	0,00175
Unter Annahme eines Abfalls von <i>K</i> ₁ um 0,00202 für 0,00037 HBr berechnet sich für <i>K</i> ₁ die Abnahme	—	—	0,00202	0,00371	0,00464 (II)
<i>K</i> ₁ , korr.	—	0,0102	0,0102	0,0103	0,0103 (III)

Tabelle 2

Mandelsäure 0,125 M. Br₂ 0,00921 M. Temp. 35° C

<i>t</i> in Minuten	0	50	84	145	204
<i>a</i> — <i>x</i>	0,00921	0,00705	0,00612	0,00511	0,00434
<i>K</i> ₂ (bimolekular)	—	0,66	0,65	0,60	0,60
<i>K</i> ₁ (monomolekular)	—	0,00232	0,00211	0,00175	0,00160
Abfall (beob.) von <i>K</i> ₁	—	—	0,00021	0,00057	0,00072 (I)
HBr, gebildet	—	0,00216	0,00309	0,00410	0,00487
Unter Annahme eines Abfalls von <i>K</i> ₁ um 0,00021 für 0,00093 HBr berechnet sich für <i>K</i> ₁ die Abnahme	—	—	0,00021	0,00042	0,00063 (II)
<i>K</i> ₁ , korr.	—	0,00232	0,00232	0,00217	0,00223 (III)

Die Übereinstimmung zwischen den Werten bei I und II sowie die Konstanz der Werte bei III in den Tabellen 1 und 2 zeigen deutlich, daß die Reaktionen zwischen den organischen Oxysäuren und Brom im Dunkeln in bezug auf Brom wirklich monomolekular sind. Bei anderen Konzentrationen wurden mit Phenylmilchsäure und Brom ganz ähnliche Ergebnisse erhalten.

Selbst bei den bimolekularen Koeffizienten, die GHOSH und PURKAYASTHA berechnet haben, findet eine allmähliche Abnahme statt, die zurückgeführt wird auf die H'-Ionen, welche bei der Reaktion entstehen. Diese Abnahme jedoch erweist sich nicht als proportional der Konzentration der H'-Ionen. Dies kann durch ein Beispiel bewiesen werden:

Tabelle 3

Br₂ 0,00243 N. Phenylmilchsäure 0,05 M. Temp. 25° C

t in Minuten	0	20	45	110	160
a-x	0,00243	0,00183	0,00143	0,00091	0,00072
Konzentration der H'-Ionen . .	—	0,0006	0,00100	0,00152	0,00171
K ₂ (bimolekular)	—	6,74	6,39	6,24	6,1
Abfall (gef.) von K ₂	—	—	0,35	0,50	0,64 (I)
Abnahme von K ₂ durch H'-Ionen, berechnet unter der Annahme, daß 0,0004 H'-Ionen eine Ab- nahme von K ₂ um 0,35 bedingen	—	—	0,35	0,80	0,97 (II)

Die Abweichungen der Werte bei I und II zeigen, daß die Abnahme der bimolekularen Koeffizienten sich nicht aus dem verzögernden Einfluß der H'-Ionen erklären läßt. Der grundlegende Gedanke, daß die Reaktion in bezug auf Brom bimolekular sei, scheint unzutreffend zu sein, und man muß annehmen, daß in der Tat die Reaktion zwischen organischen Oxysäuren oder ihren Salzen und Brom monomolekular verläuft.

Die Abnahme der Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion mit dem Wachsen der Bromkonzentration läßt sich auch auf die Zunahme der Bromwasserstoffkonzentration zurückführen, die bei der Reaktion gebildet wird.

Unsere Ansicht wird auch gestützt durch die folgenden Beobachtungen von GHOSH und PURKAYASTHA: „Zusatz von Natriumhydroxyd, selbst in kleinen Konzentrationen, vergrößert sehr merklich die bimolekulare Konstante, und es werden bessere Konstanten erzielt als mit der monomolekularen Gleichung“. Dies ist ganz einleuchtend, weil NaOH die bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffionen neutralisiert, so daß keine Verzögerungswirkung durch Anhäufung von H'-Ionen eintritt, wodurch der bimolekulare Reaktionskoeffizient vergrößert würde.

Es ist ganz klar, daß die verzögernde Wirkung von HBr größer ist als die von KBr, wie GHOSH und PURKAYASTHA gefunden haben, weil im HBr sowohl H'- wie Br'-Ionen als negative Katalysatoren

wirken, während im KBr nur Br' verzögernd wirkt. Es ist zu bemerken, daß die monomolekularen Koeffizienten in Gegenwart von KBr mit der Zeit abfallen. Dies ist zurückzuführen auf die Tatsache, daß der verzögernde Einfluß der entstehenden Bromwasserstoffsäure, deren Konzentration mit der Zeit steigt, nicht zu vernachlässigen ist, wie der von KBr, so daß die gesamte Konzentration des negativen Katalysators nicht konstant bleibt, sondern mit der Zeit anwächst. Nach den obigen Überlegungen ergibt sich, daß die Ordnung der Reaktionen wirklich monomolekular in bezug auf Brom ist, wenn die organische Säure im Überschuß vorhanden ist, und wenn die Reaktion im Dunkeln verläuft.

GHOSH und PURKAYASTHA haben angenommen, daß im Dunkeln die aktivierten Molekeln für die Reaktion zwischen Brom und der organischen Oxysäure maßgebend sind, und haben die folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt in Übereinstimmung mit ihren Versuchsergebnissen.

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{K_2 \cdot K_1 [\text{Br}_2 \text{ ges.}] [A'] K_a [\text{Br}_2 \text{ frei}]}{K_b [Ci] + K_c}$$

Hier sind K_2 , K_1 , K_a , K_b und K_c Konstante. $[A']$ ist die Konzentration des Anions der organischen Säure, $K_b [Ci]$ ist die Geschwindigkeit der Entaktivierung der heißen Molekeln beim Zusammenstoß mit dem Verzögerer; $[\text{Br}_2 \text{ frei}]$ ist die Geschwindigkeit der Aktivierung von Brommolekeln durch Zusammenstoß mit einer heißen Molekel und $[\text{Br}_2 \text{ ges.}]$ bezeichnet die Gesamtkonzentration des Broms.

GHOSH und PURKAYASTHA haben Sauerstoff als Verzögerer angenommen; dieser soll entstehen nach der Reaktion



Wir sind aber der Meinung, daß im Verlauf der Reaktion in Gegenwart der organischen Säure kein Sauerstoff entsteht. Überdies haben sie stillschweigend den wichtigen Verzögerer „Bromwasserstoffsäure“ bei ihren Überlegungen ausgelassen. Die Konzentration des Bromwasserstoffs ist wechselnd und jederzeit proportional: $[\text{Br}_2 \text{ ges.}] - [\text{Br}_2 \text{ frei}]$, und weil Gesamtbrom und freies Brom aneinander gebunden sind, so kann der verzögernde Einfluß von Bromwasserstoff proportional der Konzentration des freien Broms gesetzt werden, so daß

$$K_b [Ci] = K_3 [\text{Br}_2 \text{ frei}]$$

und demnach

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{K_2 \cdot K_1 [\text{Br}_2 \text{ ges.}] \cdot [\text{A}] K_a}{K_3}.$$

Die Reaktion ist demnach monomolekular in bezug auf Brom.

Im Falle der photochemischen Reaktion nehmen GHOSH und PURKAYASTHA an, daß aktive Bromatome an der Reaktion beteiligt sind. Sie leiten die folgende Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion im Licht ab:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \sqrt{KI} [\text{A}] \frac{K_a [\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2 \text{ Anfang}] + K_c}.$$

Dieselbe Gleichung kann jedoch erhalten werden unter der Annahme, daß aktive Molekeln für die Reaktion maßgebend sind; denn $[\text{Br}_2 \text{ act.}] = KI$, wo K eine Konstante und I die Intensität der einfallenden Strahlung bedeuten. Demnach haben wir unter Berücksichtigung der Länge der Kette:

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = KI \cdot [\text{A}] \cdot \frac{K_a [\text{Br}_2]}{[\text{Br}_2 \text{ Anfang}] + K_c}.$$

Es scheint demnach, daß die Annahme, die aktivierten Molekeln seien beim photochemischen Umsatz beteiligt, zu demselben Schluß führt, d. h. die Reaktion ist monomolekular in bezug auf Brom; der einzige Unterschied besteht darin, daß in dem einen Falle \sqrt{KI} an Stelle von KI auftritt; dies ist jedoch eine Konstante, die die Ordnung der Reaktion nicht beeinflußt.

N. R. DHAR und Mitarbeiter¹⁾ haben beträchtliche Beschleunigung der Reaktionen zwischen Brom und organischen Oxysäuren bei Wellenlängen beobachtet, welche die Brommolekel nicht in Atome spalten können. Der von GHOSH und PURKAYASTHA vorgeschlagene Reaktionsmechanismus kann daher die Reaktion bei diesen Wellenlängen nicht erklären. Alle diese Erwägungen deuten darauf, wie bereits I. PLOTNIKOFF²⁾ richtig gesagt hat, daß die vorhandenen Versuchsdaten zu unvollständig, und die Abweichungen zu ausgesprochen sind, um zu bestimmten Schlüssen über den Reaktionsmechanismus kommen zu können.

N. R. DHAR³⁾ hat die Reaktion zwischen Natriumformiat und

¹⁾ N. R. DHAR u. Mitarbeiter, Journ. Ind. chem. Soc. 6 (1929) 451; 7 (1930), 677.

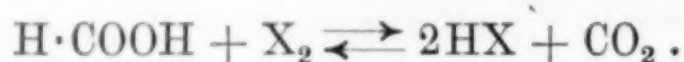
²⁾ I. PLOTNIKOFF, Journ. Chim. phys. 26 (1929), 44.

³⁾ N. R. DHAR, Journ. chem. Soc. 111 (1917), 707.

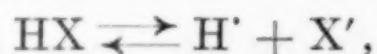
Jod untersucht und dabei gefunden, daß sie in bezug auf Jod monomolekular verläuft, wenn Kaliumjodid zugegen ist. Er beobachtete weiter, daß die Reaktion durch Kaliumjodid, welches ein negativer Katalysator ist, verzögert wird. Diese Ansicht wurde dadurch bestätigt, daß bei Verdoppelung der Konzentration von Kaliumjodid die Geschwindigkeit der Reaktion auf die Hälfte sinkt.

Die Reaktion zwischen Brom und wäßriger Ameisensäure ist untersucht worden von HAMMICK, HUTCHINSON und SNELL¹⁾, welche fanden, daß sie monomolekular in bezug auf Brom verläuft, wenn Kaliumbromid zugegen ist. HAMMICK und ZVEGINTZOV²⁾ fanden, daß die Reaktion zwischen Jod und wäßriger Ameisensäure in Abwesenheit von Kaliumjodid bimolekular, in dessen Gegenwart aber monomolekular verläuft.

In all diesen Fällen wird der Ablauf der Reaktion dargestellt durch die allgemeine Gleichung:



Die während der Reaktion entstehende Säure liefert X'-Ionen



welche die Reaktion verzögern. Beim Fortschreiten des Vorganges wird die Menge von HX und die Konzentration der X'-Ionen vermehrt, und demnach fällt die Geschwindigkeit mit der Zeit stark ab. Die monomolekularen Koeffizienten sinken beträchtlich, und daher scheint die Reaktion bimolekular zu sein. Wenn jedoch ein Überschuß des Kaliumhalogenids benutzt wird, so bleibt die Konzentration des X'-Ions praktisch konstant, und man findet dann Konstanz des beobachteten Koeffizienten. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist zurückzuführen auf die freien Halogenmolekeln, und der Abfall des Geschwindigkeitskoeffizienten bei Steigerung der Konzentration des Kaliumhalogenids wird von HAMMICK und seinen Mitarbeitern der Reaktion $\text{X}_2 + \text{X}' \rightleftharpoons \text{X}_3$ zugeschrieben.

Sie glauben nicht, daß das Kaliumjodid bei der Reaktion zwischen Natriumformiat und Jod, welche N. R. DHAR untersucht hat, als negativer Katalysator auftritt, sondern sie nehmen an, daß die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit um die Hälfte durch Verdopplung der Konzentration des Natriumformiates hervorgerufen

¹⁾ D. L. HAMMICK, W. K. HUTCHINSON u. F. R. SNELL, Journ. chem. Soc. 127 (1925), 2715.

²⁾ D. L. HAMMICK u. ZVEGINTZOV, Journ. chem. Soc. 128 (1926), 1105.

wird durch Störung der Reaktion $J_2 + J' \rightleftharpoons J'_3$. Durch Steigerung der Konzentration von Kaliumjodid nimmt auch die Konzentration von J' und daher von J'_3 zu.

Da aber

$$\frac{[J_2][J']}{[J'_3]} = K_1,$$

so fällt die Konzentration der freien Jodmolekeln J_2 ab. Da HAMMICK und Mitarbeiter die Reaktion auf die freien Jodmolekeln zurückführen, so erklären sie den Abfall der Geschwindigkeitskoeffizienten bei Zunahme der KJ-Konzentration durch Abnahme der J_2 -Molekeln. Aus den angeführten Überlegungen leiten sie die folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jod und Ameisensäure ab:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K[HCOOH]\{J_2\}}{\left[\frac{J'}{K_1}\right]}; \quad (A)$$

sie zeigen, daß bei großer Natriumformiatkonzentration und bei konstanter KJ-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit $= \frac{dx}{dt} = K\{J_2\}$. Hier ist $\{J_2\}$ die Gesamtkonzentration an Jod. Dies heißt, daß die Reaktion in bezug auf Jod monomolekular verläuft. Wenn die Konzentration der Ameisensäure gleich bleibt, so haben wir für zwei verschiedene Kaliumjodidkonzentrationen die folgende Beziehung:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[J'_1]}{[J'_2]}.$$

Diese Beziehung ist auch von N. R. DHAR gefunden worden.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß die Gleichung (A) auch unter der Annahme erhalten werden kann, daß KJ als negativer Katalysator wirkt; dann haben wir nämlich

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{K_3[HCOOH]\{J_2\}}{[KJ]},$$

und wenn KJ im Überschuß ist, so bleiben die Konzentrationen von J' - und KJ dieselben; demnach gilt

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{K_3[HCOOH]\{J_2\}}{[J']}.$$

Wir erhalten demnach dieselbe Gleichung (A) sowohl unter der Annahme von Komplexbildung wie eines negativen Katalysators.

Demnach scheinen die Schlüsse von N. R. DHAR durch die Ergebnisse von HAMMICK, SNELL und HUTCHINSON gestützt zu werden.

Zusammenfassung

Es ist gezeigt worden, daß die Dunkelreaktionen zwischen organischen Oxysäuren, ihren Salzen und anderen organischen Stoffen mit Halogenen monomolekular in bezug auf die Halogenmolekel verlaufen, wenn man auf die verzögernde Wirkung der Halogenwasserstoffsäure Rücksicht nimmt, welche bei den Reaktionen entsteht.

2. Bei den photochemischen Reaktionen zwischen organischen Stoffen und Halogenen können sowohl die Halogenatome wie auch aktivierte Halogenmolekeln an den Reaktionen teilnehmen.

Allahabad (Indien), University, Chemical Laboratory.

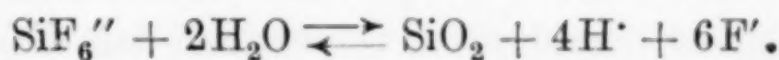
Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1931.

Die Hydrolyse des Silikofluoridions

Von PAUL KUBELKA und V. PŘISTOUPIL

Mit einer Figur im Text

Die Silikofluoride lassen sich mit Alkali in die entsprechenden Fluoride und Kieselsäure spalten und mit Säure aus diesen Reaktionsprodukten wieder rückbilden. Es besteht also das Hydrolysegleichgewicht



Die genaue Gleichgewichtslage war bisher nicht bekannt, sie läßt sich aber in einfacher Weise aus der Wasserstoffionenkonzentration ableiten, die eine Lösung von bekanntem Fluorid- und Silikofluoridgehalt bei Gegenwart von Kieselsäure als Bodenkörper aufweist. Im folgenden wird das Ergebnis derartiger Untersuchungen mitgeteilt.

Arbeitsweise

Zur ersten Orientierung wurde in eine reine Kieselflußsäure, die durch Behandlung von chemisch reiner Flußsäure mit einem Überschuß von chemisch reiner Kieselsäure und darauffolgendes Verdünnen hergestellt worden war ($33,8 \text{ g} = 0,234 \text{ Mol } \text{H}_2\text{SiF}_6/\text{L}$), portionsweise bei Zimmertemperatur aus einer Bürette $n/1$ -NaOH einfließen gelassen und nach jeder Zugabe der pH -Wert nach der Tödt'schen Tüpfelmethode ermittelt. Die so erhaltenen Meßergebnisse sind wegen der großen Indikatormenge, die bei der Tödt'schen Methode angewendet wird, nicht sehr genau. Es wurden daher noch einige weitere Versuche durchgeführt, bei denen die pH -Messung entweder kolorimetrisch nach BJERRUM-ARRHENIUS (LAUTENSCHLÄGERscher Doppelkeilapparat) oder potentiometrisch erfolgte. Zur kolorimetrischen Messung wurden Bromkresolpurpur und Bromthymolblau als Indikatoren verwendet. Die potentiometrische Messung wurde mit einer mit Wasserstoff gespülten, platinieren Platinelektrode mit einer Wasserstoffelektrode als Vergleichselektrode vorgenommen. Diese exakteren Bestimmungen erfolgten bei 23° nach jeweils 12stündiger Wartezeit (gerechnet vom Zeitpunkte der Alkalizugabe).

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Tüpfelmessungen sind im folgenden Diagramm, die Ergebnisse der exakteren Messungen in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

cm ³ n/1-NaOH pro 25 cm ³ 0,234-molarer H ₂ SiF ₆	Molverhältnis NaOH:H ₂ SiF ₆	p _H	
		nach BJERRUM ARRHENIUS	potentiometrisch
20	3,42	6,4	6,5
24	4,10	6,6	6,6
32	5,47	7,0	—

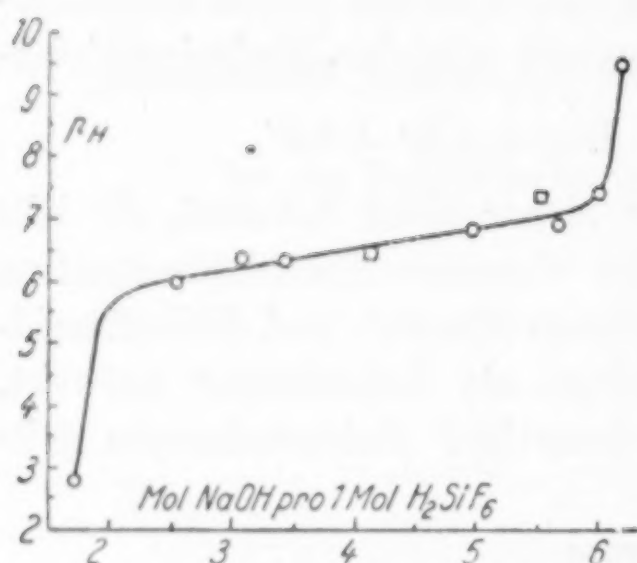
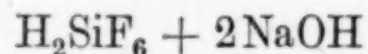


Fig. 1. Tüpfelmessungen

○ p_H nach 5 Min. Wartezeit bestimmt□ p_H nach 12 Std. Wartezeit bestimmt

Wie die Fig. 1 zeigt, ergeben die orientierenden Tüpfelmessungen, daß die Lösung im Gebiete



bis $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaOH}$,

d. h. von der Neutralisation der Kieselflußsäure bis zu ihrer vollständigen Zersetzung auf einen zwischen p_H = 6 und p_H = 7 liegenden Wert ziemlich weitgehend gepuffert ist.

Die nach BJERRUM-ARRHENIUS und nach der potentiometrischen Methode bestimmten Werte stimmen untereinander und mit den Tödtwerten mit der zu erwartenden Genauigkeit überein.

Auswertung der Ergebnisse

Die Berechnung der Hydrolysekonstanten erfolgte dem weiter oben angegebenen Reaktionsschema gemäß nach der folgenden Gleichung

$$K = \frac{C_{\text{H}}^4 \cdot C_{\text{F}}^6}{C_{\text{SiF}_6}} \quad (1)$$

Wegen der Schwerlöslichkeit des Na₂SiF₆ ist dieses stets als Bodenkörper vorhanden. Es gilt daher ferner die Gleichung

$$C_{\text{SiF}_6} \cdot C_{\text{Na}}^2 = L, \quad (2)$$

wobei $L = 2,56 \cdot 10^{-4}$ ¹⁾ das Löslichkeitsprodukt des Na₂SiF₆ bezeichnet. Weiter gilt für das gepufferte Gebiet (das für die Aus-

¹⁾ Für die Arbeitstemperatur von 23° interpoliert aus zwei Löslichkeitsangaben von BERZELIUS (vgl. GMELIN, 8. Aufl., 21, S. 883).

wertung allein berücksichtigt werden soll), im Hinblick darauf, daß wegen der Schwerlöslichkeit des Na_2SiF_6 und der Abwesenheit merklicher Mengen H_2SiF_6 praktisch nur NaF in Lösung ist:

$$C_{\text{F}'} = C_{\text{Na}'} \quad (3)$$

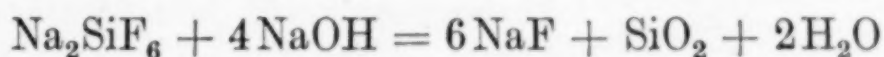
Durch Vereinigung von Gleichung 1, 2 und 3 erhält man

$$K = \frac{C_{\text{F}'}^3 \cdot C_{\text{H}'}^4}{L} \quad (4)$$

Der in die Gleichung (4) einzusetzende Wert von $C_{\text{H}'}$ ergibt sich unmittelbar aus der $\text{p}_{\text{H}'}$ -Messung

$$C_{\text{H}'} = 10^{-\text{p}_{\text{H}'}} \quad (5)$$

$C_{\text{F}'}$ ermittelt man aus den auf das Endvolumen bezogenen angewendeten H_2SiF_6 - und NaOH -Mengen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bis zur Neutralisation der Kieselflußsäure praktisch alles Na in den Bodenkörper geht und nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes nur mehr Na -Ionen und F -Ionen in äquivalenter Menge in der Lösung vorhanden sind. Jedes über den Äquivalenzpunkt hinaus zugesetzte NaOH -Molekül bringt gemäß dem Reaktionsschema



1,5 Moleküle F in die Lösung. Es gilt also

$$C_{\text{F}'} = 1,5 [(C_{\text{Na}'})_0 - 2(C_{\text{SiF}_6'')_0] \quad (6)$$

wobei $(C_{\text{Na}'})_0$ und $(C_{\text{SiF}_6'')_0$ die angewendeten Mole NaOH und H_2SiF_6 , dividiert durch das Endvolumen der Lösung (Volumen der vorgelegten H_2SiF_6 -Lösung + Volumen der zugesetzten NaOH -Lösung) bedeuten.

In der folgenden Tabelle 2 sind die auf die beschriebene Weise berechneten Werte für $\log K$ zusammengestellt. Ausgewertet wurden nur die potentiometrischen und die mit dem Keilkolorimeter erhaltenen $\text{p}_{\text{H}'}$ -Werte. Die Tödt'schen Werte wurden, weil weniger genau, nicht berücksichtigt.

Tabelle 2

cm^3 n/1- NaOH pro 25 cm^3 0,234-molarer H_2SiF_6	$\log K$
20	-27,0
24	-26,3
32	-26,6
<hr/>	
Mittelwert: $\log K = -26,6_3$ $K = 2 \cdot 10^{-27}$	

Bedenkt man, daß die Wasserstoffionenkonzentration in die Gleichung zur Berechnung von K mit der vierten Potenz eingeht, so erscheint die Übereinstimmung der einzelnen Werte befriedigend.

Zusammenfassung

Durch p_H -Messungen an mit NaOH teilweise umgesetzter H_2SiF_6 -Lösung wurde die Konstante der Hydrolyse des Silikofluoridions zu

$$\frac{C_H^4 \cdot C_F^6}{C_{SiF_6}} = 2 \cdot 10^{-27}$$

ermittelt.

Aussig a. d. Elbe, Anorganisch-wissenschaftliches Zentrallaboratorium des Vereins für chemische und metallurgische Produktion, im März 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1931.

Fluor und Ammoniak

Von OTTO RUFF und ERNST HANKE

Mit einer Figur im Text

Der exotherme Charakter des NF_3 ¹⁾ ließ erwarten, daß sich dieses Gas auch bei der Einwirkung von F_2 auf NH_3 entsprechend der Gleichung: $4\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = \text{NF}_3 + 3\text{NH}_4\text{F}$ als Endprodukt, evtl. über ein Ammin- oder Imminfluorid weg, bilden werde. MOISSANS Angabe, es entstehe bei der Reaktion der beiden Gase nur N_2 und HF , bedurfte einer Nachprüfung; dieser ist die folgende Arbeit gewidmet.

Wir haben gefunden, daß die beiden Gase tatsächlich unter Bildung von Stickstofffluoriden reagieren. Nur ist die Intensität der Reaktion so groß, daß auch bei langsamer Führung der Hauptteil der zunächst gebildeten Molekülararten bis zum Stickstoff und Fluorwasserstoff abgebaut wird und nur ein kleiner Teil (höchstens 6% vom angewandten Ammoniak) erhalten bleibt. Er enthält das Stickstoff-3-fluorid und daneben auch noch kleinere Mengen anderer Gase, deren Natur noch aufzuklären bleibt.

Zur Durchführung der Reaktion bedienten wir uns des beistehenden Apparates (Fig. 1) und folgender Arbeitsweise:

Fluor und Ammoniak werden so zur Reaktion gebracht, daß ein Ansatz von festem NH_4F an der Mündung des Einführungsrohres *A* vermieden wird. Zu dem Zweck wird vor allem das in das äußere Rohr *B* einströmende Gas mit Stickstoff verdünnt und durch die darinliegende Spirale *C* zu einer drehenden Bewegung gezwungen. Durch diese Bewegung wird das aus dem inneren Rohr *E* austretende Gas rasch in den Reaktionsraum des Kupfergefäßes *G* geführt. Um ein Verstopfen des Abzugsrohres *R* mit festem Ammonfluorid zu verhindern, enthält *G* noch ein nicht zu engmaschiges Kupferdrahtnetz *D*, etwa 1–2 cm über den Zuleitungsrohren.

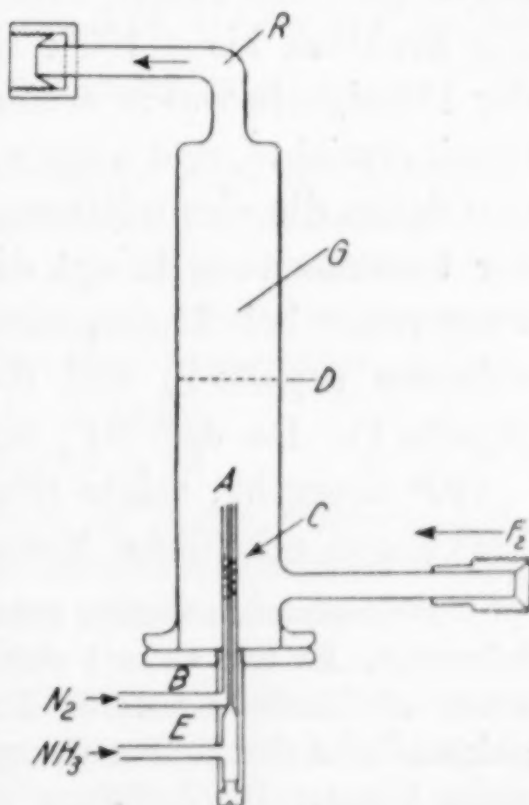


Fig. 1

¹⁾ O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 423.

Das Fluor wurde in der üblichen Weise dargestellt, durch Überleiten über KF von beigemengtem HF und außerdem in der folgenden zweiten Versuchsreihe durch Kühlen auf -170° von seinen Verunreinigungen (CF_4 usw.) befreit. Das NH_3 wurde über Natronkalk geleitet und durch Abkühlen auf -25° getrocknet. N_2 wurde über P_2O_5 weggeleitet. Von den Reaktionsprodukten blieb die Hauptmenge NH_4F in G, der Rest in einer dahinter angeschlossenen Glasvorlage. Was gasförmig wegging, wurde in zwei weiteren Vorlagen verdichtet, die in flüssiger Luft gekühlt waren.

Wir haben zwei Versuchsreihen durchgeführt; die erste mit einem kleinen Überschuß von Fluor, die zweite mit einem ebensolchen von Ammoniak. In beiden haben wir die Bildung von NF_3 festgestellt; die es begleitenden Gase waren mindestens hinsichtlich des Mengenverhältnisses verschieden.

1. Versuchsreihe: Im Verlauf von etwa 30 Arbeitsstunden ließen sich 10 cm^3 Flüssigkeit gewinnen. Sie wurden in einen Vorlauf und zwei Fraktionen zerlegt. Der Vorlauf enthielt nur Luft und Fluor bis etwa -150° . Die erste Fraktion wurde bis ungefähr -110° abgezogen, die zweite Fraktion unterhalb -110° .

Fraktion bis -110° : Etwa 2 cm^3 Flüssigkeit. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde erhöht, bis ihr Dampf ungefähr Atmosphärendruck erreichte, und dann nacheinander in Gasdichtekolben abgefüllt, von denen die vier mittleren näher untersucht wurden. Das Ergebnis der Untersuchung bringt die folgende Tabelle und zwar die Abfülltemperatur bei Atmosphärendruck (Spalte 2). Das abgefüllte Gasvolumen (Spalte 3) und das mittlere Molekulargewicht des Gases (Spalte 1). Da das NF_3 unter den gleichen Bedingungen bei etwa -130° übergeht, zeigte schon die Fülltemperatur, daß die einzelnen Fraktionen erhebliche Mengen NF_3 enthielten.

Die Gasproben wurden zunächst mit etwa 15%iger kalter Jodwasserstoffsäure behandelt. Es trat sofort eine Jodabscheidung ein. Nach einigen Minuten wurde die Jodlösung durch Erwärmen des nicht absorbierten Gases herausgedrückt und der Kolben derart mit Wasser nachgespült, daß keine Luft eintreten konnte. Die Jodlösung wurde mit $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Spalte 4) titriert.

Nach dem Druckausgleich gegen Wasser wurde unter Berücksichtigung von Feuchtigkeit, Temperatur und Druck die Kontraktion (Spalte 5) festgestellt. Der Gasrest wurde in eine Gasburette überführt und in dieser mit alkalischer Pyrogallollösung behandelt. Dabei trat erneut eine Volumenverminderung ein (Spalte 8).

Von den Gasresten der Versuche 1 und 2 wurden Dichtebestimmungen ausgeführt, nachdem diese Reste durch Hindurchleiten durch ein auf -25° gekühltes enges U-Rohr von Feuchtigkeit befreit worden waren (Spalte 9). Das

Restgas der Proben 3 und 4 leiteten wir durch ein an unserer Meßapparatur für Dampfdrucke angebrachtes U-förmig gebogenes Röhrchen, das sich in flüssiger Luft befand. Der größere Teil verdichtete sich in dem U-Röhrchen zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, ein anderer ging in die Apparatur. Die Molekulargewichtsbestimmung des zweiten ergab 30,2, d. h. eine Zahl, die auf die Gegenwart von Stickstoff hinwies.

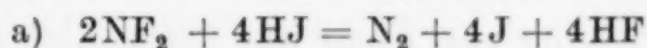
Die Dichte des im U-Röhrchen kondensierten Gases betrug 71,8 (Spalte 9, IIIa). Die Dichte des NF_3 ist 71.

Der Nachweis des NF_3 im Restgas war damit erbracht. Der Sicherheit halber haben wir von dem verflüssigten Gas aber auch noch eine Dampfdruckkurve aufgenommen. Sie fiel mit derjenigen des NF_3 zusammen.

Tabelle 1

Nr.	1 Mol- ge- wicht des Gases	2 Siede- punkt in °	3 Redu- ziertes Gas- volum. in cm^3	4 cm^3 n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für Titrat. von Jod	5 Kontrakt. reduziert	6 Absorb. Gas i. Mol zur Jod- abscheid. in Äquiv.	7 Rest- gasvol. redu- ziert	8 Vol.- Abn. d. Pyro- gallol in cm^3	9 Dichte des Rest- gases
I	50,8	—133	140,2	38,18	21,7	1 : 3,92	118,5	64,5	69,2
II	58,2	—131	127,2	36,00	< 22,8	1 : > 3,55	104,4	15,4	63,2
III	64,7	—126	135,7	39,42	23,9	1 : 3,85	111,7	4,7	a) 71,8 b) 30,2
IV	65,7	—129	148,7	35,46	20,9	1 : 3,82	127,8	4,29	—

Berücksichtigt man, daß die Werte der Kontraktion wegen der Löslichkeit der Restgase in den Absorptions- und Waschflüssigkeiten Minimalwerte sind, so ergibt sich aus Spalte 4 und 5 bzw. den daraus hergeleiteten Verhältniszahlen in Spalte 6, daß für 1 Volum Gasverlust 4 g-Atome Jod ausgeschieden worden sind. Dieser Bedingung konnten die beiden folgenden Reaktionsschemata genügen:



Keines der beiden konnte als erwiesen gelten, da in der Jodlösung NH_3 und Fluor, sowie im Restgas der Stickstoff nicht einwandfrei bestimmt worden sind. Eine Fluorbestimmung ergab einen Wert, der zwischen den für a) und b) berechneten lag.

Spalte 8 der Tabelle enthält die Werte für die Volumenabnahme der Gase beim Behandeln mit alkalischer Pyrogallollösung. Da das in dieser Versuchsreihe verwendete Fluor nicht durch Ausfrieren bei -170° gereinigt worden war, enthielten die Stickstofffluoride dessen Verunreinigungen (CF_4 usw.).¹⁾ Von einer Auswertung der Pyrogallol- und Restgaszahlen haben wir deshalb Abstand genommen.

Fraktion unterhalb -110° : Wir erhielten rund 600 cm^3 Gas. Damit wurden drei Dichtebestimmungen gemacht, die nacheinander

¹⁾ RUFF u. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. (im Druck).

ergaben 63,7; 73,15 und 71,8. Auch dieses Gas enthielt also noch NF_3 , daneben aber auch etwas NO_2 , wie dessen Braunfärbung bewies. Die Jodwerte konnten deshalb keinen sicheren Anhalt zur Beurteilung der neben NF_3 und NO_2 etwa noch vorhandenen Stickstofffluoride liefern.

2. Versuchsreihe: In etwa neun Arbeitsstunden wurden bei einem reinen Fluorstrom von $\sim 17 \text{ cm}^3$ in der Minute (entsprechend $\sim 9000 \text{ cm}^3 \text{ F}_2$) rund 400 cm^3 Gas erhalten, von denen etwa 100 cm^3 überschüssiges Ammoniak waren. Das Gas wurde wie in der ersten Versuchsreihe fraktioniert in zwei Dichtekolben abgefüllt.

Der erste Kolben enthielt rund $80 \text{ cm}^3 \text{ NF}_3$ neben 111 cm^3 eines gegen Jodwasserstoffsäure praktisch indifferenten Gasrestes der ungefähren Dichte 58. Beobachtet wurde bei der Behandlung mit 15%iger HJ und bei Zimmertemperatur in überaus langsamer (2—3 Wochen) Reaktion das Verhältnis: Kontraktion: Vol gefundenem NH_3 :ausgeschiedenem Jod wie 1:1:6. Die Fluorbestimmungen waren nicht einwandfrei; ihr Wert lag zwischen 2 und 3. Das Zahlenverhältnis aus der Analyse entspricht der Gleichung: $\text{NF}_3 + 7 \text{ HJ} = \text{NH}_4\text{J} + 6 \text{ J}$. Der Gasrest wurde mindestens zum Teil langsam von Wasser gelöst.

Im zweiten Kolben befanden sich $67 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ neben $30 \text{ cm}^3 \text{ NF}_3$ und 40 cm^3 Fremdgas. Die bei der Behandlung mit HJ gefundenen Zahlen bewiesen eindeutig: 1 Vol Kontraktion: 1 Vol NH_3 : 6 Jod: 3 Fluor. Der Gasrest wurde nicht weiter untersucht.

Aus der zweiten Versuchsreihe ergibt sich, daß zwar auch bei Ammoniaküberschuß NF_3 entsteht, das Gas, welches aus HJ rasch J frei macht, aber ausbleibt, und durch ein wesentlich indifferenteres Stickstofffluorid ersetzt wird.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniak entsteht neben N_2 stets auch NF_3 . Außerdem beobachtet man das Auftreten von fremden Stickstofffluoriden, deren Natur noch nicht feststeht.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1931.

Über die Rolle der Ionen und kristallographischer Umwandlungen bei Reaktionen im festen Zustande

Von J. ARVID HEDVALL

und E. GARPING, N. LINDEKRANTZ, L. NELSON

Mit 8 Figuren im Text

In dieser Zeitschrift wurden 1922¹⁾ die ersten Beispiele einer bis dahin unbekannten Klasse von chemischen Reaktionen beschrieben. Es handelte sich von Umsetzungen in Pulvergemischen vom Typus:

Metalloxyd + wasserfreies Salz einer Sauerstoffsäure =
Oxyd des Salzmetalls + wasserfreies Salz des ursprünglichen Oxydmetalls + Wärme

etwa wie: $\text{CaO} + \text{CuSO}_4 = \text{CuO} + \text{CaSO}_4$.

Solche Reaktionsvorgänge wurden zunächst einfach durch Aufnahme von Erhitzungskurven studiert. In Reaktionssystemen von dem genannten Typus treten nämlich auf den Erhitzungskurven bei gewissen, leicht reproduzierbaren Temperaturen immer deutliche Richtungsänderungen oder Knicke auf, die einer merklichen Vermehrung des pro Zeiteinheit gebildeten Reaktionsprodukts entsprechen. Eine Zusammenstellung dieser „Knicktemperaturen“, „Verpuffungstemperaturen“²⁾ oder schlechthin „Reaktionstemperaturen“, erwies sich in der Tat, einen ersten Überblick über die hier obwaltenden Verhältnisse und eine orientierende Auffassung von dem Reaktionsprozeß zu ermöglichen, worüber ebenfalls in dieser Zeitschrift berichtet wurde.³⁾ Es konnte unter anderem festgestellt werden, daß es in erster Linie die ursprünglichen Oxyde (BaO, SrO, CaO) und nicht die einzelnen Salze waren, die die Reaktionstemperaturen oder Knicktemperaturen bestimmten. Innerhalb einer ge-

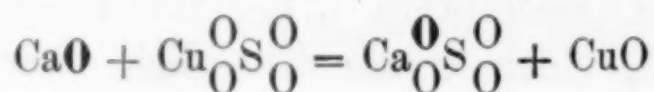
¹⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 181.

²⁾ K. FISCHBECK, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 46.

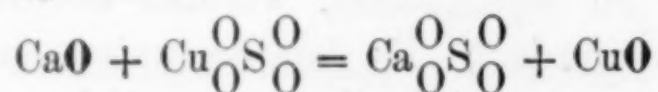
³⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 1; **135** (1924), 49.

wissen Salzgruppe, z. B. von Sulfaten, war es also ganz auffallend, daß sämtliche Sulfate mit einem gewissen Oxyd in einem sehr engen Temperaturgebiet reagierten. Das also von z. B. BaO bestimmte, diesbezügliche Temperaturgebiet war aber von dem entsprechenden Gebiet bei Reaktionen derselben Salze mit z. B. SrO sehr gut getrennt. Aus diesen und anderen Beobachtungen wurde schon im Anfang der Schluß gezogen, daß die Reaktionen auf die Weise zustande kommen, daß die Anionen der Salze eine, durch die Wärmezufuhr hervorgerufene, innere Auflockerung erfahren, die unter dem Einfluß der anwesenden Oxyde (BaO, SrO usw.) und bei von diesen Oxyden also gewissermaßen bestimmten Temperaturen das Losreißen einer Anhydridgruppe aus dem Anionenkomplex ermöglicht. Diese Anhydridgruppen bewegen sich also in der Richtung zum zugesetzten Oxyd hin, und wenn die Kurve, die die Menge der pro Zeiteinheit bei verschiedenen Temperaturen herüberwandernden Anhydridgruppen darstellt, einen plötzlichen Anstieg aufweist, so wird man auf der Erhitzungskurve einen entsprechenden Knick — also die Knicktemperatur — erhalten.¹⁾

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung wurden diese Reaktionen schon in der ersten Mitteilung „Säureplatzwechselreaktionen“ und später einfach Platzwechselreaktionen genannt. Diese Erklärung der Reaktionen mit Hilfe von im festen Zustande wandernden Säureanhydridgruppen konnte etwas später in Zusammenhang mit den Ergebnissen einer Untersuchung über Reaktionsvorgänge beim Rösten von Sulfiden in Gegenwart von Erdalkalioxyden weiter gestützt werden.²⁾ Es wird in der diesbezüglichen Abhandlung auch hervorgehoben, daß z. B. die Reaktion zwischen Calciumoxyd und wasserfreiem Kupfersulfat aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formel:



und also nicht folgendermaßen:



ausgedrückt wird. Durch direkte Diffusionsmessungen konnte JANDER³⁾ diese Anschauungsweise neulich bestätigen und weiter entwickeln. In einer, ebenfalls in dieser Zeitschrift veröffentlichten

¹⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 13.

²⁾ J. A. HEDVALL u. E. NÖRSTRÖM, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 1.

³⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 397; 192 (1930), 286, 294.

Arbeit¹⁾ konnten wir von den obigen Überlegungen ausgehend, unter Zuhilfenahme von den Untersuchungen über Gitterauflockerung von W. BILTZ²⁾ ebenfalls zwanglos erklären, daß von den drei angewendeten Oxyden: BaO, SrO und CaO, BaO bei der niedrigsten und CaO bei der höchsten Temperatur reagiert.

Es geht aus obigem hervor, daß die Salze der Sauerstoffsäuren eine Tendenz besitzen, ihr Aufbauprinzip mit steigender Temperatur zu ändern, und zwar auf die Weise, daß ein bei niedriger Temperatur existierendes Ionengitter sich bei höheren Temperaturen stellenweise wechselnd in einen Gittertypus verwandelt, der aus basischen und sauren Oxyden oder Anhydriden nach einer an die Auffassung von BERZELIUS erinnernde Art aufgebaut ist. Auf diese Tendenz deutet übrigens schon die thermische Dissoziation.³⁾ Wie eben in der genannten Abhandlung⁴⁾ zum erstenmal hervorgehoben wurde, ist es zu vermuten, daß eine die Reaktionsfähigkeit bedingende Auflockerung nicht bloß durch Wärmezufuhr hervorgerufen werden kann. Andere Faktoren, wie Verunreinigungen mit gitterfremden Stoffen⁵⁾, Bestrahlung mit geeigneten Wellenlängen und ganz besonders die deformierenden Kräfte in dem von FAJANS⁶⁾ beschriebenen Sinne werden auch eine Rolle spielen. Wenn die Deformationserscheinungen gesondert betrachtet werden, so folgt aus den FAJANS'schen Arbeiten, daß es bei Salzen mit wenigen Ausnahmen (Fluoride) in erster Linie eine Frage um die deformierende Einwirkung der Kationen auf die Anionen ist. Für reine Salze, die zum Reagieren mit anderen Stoffen erhitzt werden, wird die Auflockerung ihrer Gitter oder Ionengruppen daher von der auflockernden Zusammenwirkung der Wärmezufuhr und der durch die Kationen hervorgerufenen Deformation der Anionen abhängig sein.⁷⁾ Im Lichte der FAJANS'schen Ergebnisse in bezug auf die Deformierbarkeit verschiedener Anionen läßt sich jetzt, worauf übrigens schon in der genannten Arbeit⁷⁾ aufmerksam gemacht wurde, der zunächst etwas befremdende Befund,

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 77.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 231; 166 (1927), 351; 172 (1928), 273; Naturwiss. 13 (1925), 500.

³⁾ J. A. HEDVALL, Journ. of Phys. Chem. 28 (1924), 1329; Zeile 20 v. o. steht NaO, soll sein: BaO.

⁴⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 78.

⁵⁾ J. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 29.

⁶⁾ K. FAJANS, Z. Krist. 61 (1925), 39; 66 (1928), 321.

⁷⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 77.

daß z. B. in der Sulfatgruppe die einzelnen Sulfatindividuen bei voneinander sehr wenig getrennten Temperaturen mit einem gewissen Oxyd reagierten (vgl. oben), zwanglos erklären. Nach FAJANS¹⁾ sind nämlich die Anionen der Sauerstoffsäuren ganz besonders unempfindlich gegen die deformierende Wirkung der Kationen. Es kommt offenbar daher in jenen Fällen sehr wenig auf die Art des Kations an, sondern die thermische Auflockerung der Sulfationen, die sämtlichen Sulfaten gemeinsam sind, wird die Hauptrolle spielen.^{2, 3)}

Die Unterschiede in bezug auf Reaktionstemperaturen, die aber auch in einer solchen Salzgruppe beobachtet werden⁴⁾, müssen selbstverständlich individueller Natur sein, d. h. unter sonst vergleichbaren Reaktionsbedingungen den Kationen der verschiedenen Salze, z. B. Sulfate, zugeschrieben werden. Es war denn ein sehr schöner Beleg der vermuteten Einwirkung der deformierenden Kationen auf die Anionen und damit auf die Reaktionsfähigkeit der Salze, als wir fanden, daß die untersuchten Sulfate in bezug auf ihre Reaktionstemperaturen mit dem angewendeten Oxyd — BaO — sich wenigstens in zwei Gruppen einteilen ließen, und daß die Gruppe aus den bei entschieden höheren Temperaturen (als die anderen) reagierenden Sulfaten eben aus den Sulfaten von Sr^{++} , Ca^{++} und Mg^{++} , d. h. aus den Sulfaten der edelgasähnlichen und daher wenig deformierenden Kationen bestand, aus Kationen also, deren deformierende Ein-

¹⁾ K. FAJANS, Z. Krist. **61** (1925), 39.

²⁾ In einer in deutscher Sprache veröffentlichten Abhandlung in „Svensk Kemisk Tidskrift“ (Schwed. Chem. Ztschr.) **40** (1928), 65ff, ref. Chem. Zbl. **1928**, I, 2902, die offenbar unbeachtet worden zu sein scheint, wurden diesbezügliche Erscheinungen und Gesichtspunkte eingehend beschrieben und erörtert. Nach einem Überblick über die Platzwechselreaktionen im allgemeinen wurde die Zusammengehörigkeit der Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes mit der Gitterauflockerung und den dabei wirksamen Faktoren: Wärmezufuhr, Baufehler, Ionendeformation, Verunreinigungen usw. übersichtsmäßig und zusammenfassend behandelt. Ebenso wurden verschiedene Verbindungstypen und ihren vermuteten Zusammenhang mit der Reaktionsfähigkeit der Materie im festen und flüssigem Zustande diskutiert. Schließlich wurden auch über die ersten Ergebnisse einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitfähigkeit und Reaktionsvermögen des festen Zustandes berichtet und ein Entwurf zur fortgesetzten Arbeit auf diesem Gebiet mitgeteilt.

³⁾ J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift **40** (1928), 65 ff. und namentlich S. 92—93.

⁴⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 1; **135** (1924), 49.

wirkung bei der Gitterauflockerung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die anderen Sulfate enthielten nicht edelgasähnliche Kationen von Cu, Co, Fe, Zn und Ag und reagierten also niedriger. Diese Tabelle mit den beiden verschiedenen Gruppen ist vorher in aller Kürze in dieser Zeitschrift veröffentlicht.¹⁾

Die verhältnismäßig große Abneigung der Anionen der Sauerstoffsäuren gegen eine Deformation von Seiten der Kationen her, die ein Ergebnis der genannten Untersuchungen von FAJANS und, von einem etwas anderen Gesichtspunkte aus, auch von SCHÄFER²⁾ ist, bedeutet, daß der Wärmezufuhr von den Deformationserscheinungen in Salzen von Sauerstoffsäuren bei ihrem gemeinsamen Streben die Gitter aufzulockern, nur wenig geholfen wird. Dies bedeutet wieder, daß das Umsetzungsvermögen der Salze der Sauerstoffsäuren bei Reaktionen von der oben behandelten Art bei niedrigeren Temperaturen wahrscheinlich verhältnismäßig gering sein soll. Wenn von anderen, äußeren auflockernden Faktoren abgesehen wird, so war es zu vermuten, daß die Salze von dem genannten Typus nur in einem Falle ein entgegengesetztes Verhalten aufweisen würden. Es schien nämlich berechtigt, anzunehmen, daß eine, in die inneren Beweglichkeitsverhältnisse eines Gitters selbstverständlich sehr kräftig eingreifende, Kristallumwandlung die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Salzes eben während der Umwandlung beträchtlich erhöhen sollte. Ein solcher Effekt wurde von uns schon 1923 in der Tat auch nachgewiesen.³⁾ Vor kurzem konnten wir davon ein neues Beispiel liefern.⁴⁾ Es wurde nämlich gezeigt, daß SiO_2 , eben während seiner Umwandlungen, mit Fe_2O_3 in verschiedener Weise reagiert, während in den Temperaturgebieten, wo keine Umwandlung stattfindet, auch keine Reaktion eintritt. Wie zu erwarten, und wie unten mit einem Beispiel aufgewiesen werden soll, so werden Kristallumwandlungen eine ähnliche Rolle auch bei Reaktionen mit anderen Salzen als Salzen von Sauerstoffsäuren spielen.

Wenn keine Kristallumwandlungen auftreten, so konnten wir — wie eben erwähnt — als eine wahrscheinliche Folgerung der geringen Rolle der deformierenden Wirkung der Kationen in Salzen von Sauerstoffsäuren eine verhältnismäßig geringe Umsetzungsfähigkeit solcher

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 76.

²⁾ Cl. SCHÄFER u. M. SCHUBERT, Wied. Ann. 1916, 283; Cl. SCHÄFER u. F. MATOSI, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930.

³⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 65.

⁴⁾ J. A. HEDVALL u. P. SJÖMAN, Z. Elektrochem. 37 (1931), 130.

Salze bei niedrigeren Temperaturen erwarten. Ähnliche Umsetzungsversuche bei verschiedenen Temperaturen sind bis jetzt bloß mit zwei Sulfaten und BaO vorgenommen.¹⁾ Wie aus Fig. 1 erhellt, sind die umgesetzten Mengen in beiden Fällen — und namentlich mit CuSO_4 — noch bis über 300° gering, steigen aber plötzlich in der Nähe von 350° , welche Temperatur bedeutend unter der Umwandlungstemperatur des Silbersulfats liegt (411°). Die Erhitzungen in diesen

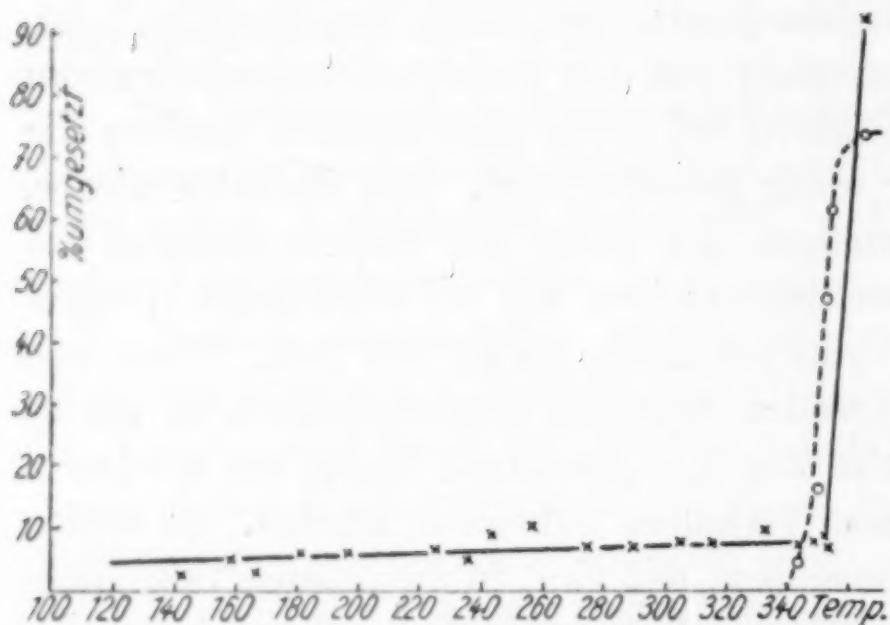


Fig. 1

Versuchen dauerten bei den verschiedenen Versuchstemperaturen nur etwa 1 Minute. Offenbar wird die Wahrscheinlichkeit scharfe Knickpunkte auf den Umsetzungs-Temperaturkurven zu erhalten, die mit den Richtungsänderungen oder Knickpunkten der gewöhnlichen Erhitzungskurven verglichen werden können, durch solche kurze Erhitzungszeiten größer. Die Knickpunkte der Kurven in Fig. 1 stimmen auch sehr wohl mit den entsprechenden Temperaturangaben der Erhitzungskurven überein; die mit Erhitzungskurven ermittelten Reaktionstemperaturen für CuSO_4 und Ag_2SO_4 mit BaO sind 346° und 342° bzw. Die Temperaturen oder Temperaturintervalle, wo eine beträchtlichere Vermehrung der Umsetzungsintensität eintritt, können daher, wie ersichtlich, in sehr einfacher Weise durch Aufnehmen von Erhitzungskurven erhalten werden. Umgekehrt kann — unter der Voraussetzung, daß die untersuchte Reaktion wirklich unter Wärmeentwicklung verläuft, und daß mit geeigneter Erhitzungsgeschwindigkeit gearbeitet wird²⁾ — aus dem Ausbleiben eines Knickes, d. h. einer deutlich ausgeprägten Reaktionstemperatur, auf der Erhitzungskurve, auf einen mehr kontinuierlichen Verlauf der Umsetzungs-Temperaturkurve geschlossen werden. Einen ähnlichen kontinuierlichen Verlauf der letzteren Kurvenart wird, wie erwähnt, natürlich auch dann erhalten, wenn bei den verschiedenen Versuchs-

versuchen dauerten bei den verschiedenen Versuchstemperaturen nur etwa 1 Minute. Offenbar wird die Wahrscheinlichkeit scharfe Knickpunkte auf den Umsetzungs-Temperaturkurven zu erhalten, die mit den Richtungsänderungen oder Knickpunkten der gewöhnlichen Erhitzungskurven verglichen werden können, durch solche kurze Erhitzungszeiten größer. Die Knickpunkte der Kurven in Fig. 1 stimmen auch sehr wohl mit den entsprechenden Temperaturangaben der Erhitzungskurven überein; die mit Erhitzungskurven ermittelten Reaktionstemperaturen für CuSO_4 und Ag_2SO_4 mit BaO sind 346° und 342° bzw. Die Temperaturen oder Temperaturintervalle, wo eine beträchtlichere Vermehrung der Umsetzungsintensität eintritt, können daher, wie ersichtlich, in sehr einfacher Weise durch Aufnehmen von Erhitzungskurven erhalten werden. Umgekehrt kann — unter der Voraussetzung, daß die untersuchte Reaktion wirklich unter Wärmeentwicklung verläuft, und daß mit geeigneter Erhitzungsgeschwindigkeit gearbeitet wird²⁾ — aus dem Ausbleiben eines Knickes, d. h. einer deutlich ausgeprägten Reaktionstemperatur, auf der Erhitzungskurve, auf einen mehr kontinuierlichen Verlauf der Umsetzungs-Temperaturkurve geschlossen werden. Einen ähnlichen kontinuierlichen Verlauf der letzteren Kurvenart wird, wie erwähnt, natürlich auch dann erhalten, wenn bei den verschiedenen Versuchs-

¹⁾ J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift 40 (1928), 90.

²⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 69 ff.

temperaturen eine längere Zeit erhitzt wird. Dies geht aus der Fig. 2 hervor, wo in 2:b das Gemisch $\text{BaO} + \text{CuCl}$ (Rk.: $\text{BaO} + 2\text{CuCl} = \text{BaCl}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$) zuerst während 90 Minuten bis auf die Versuchstemperatur erhitzt und dann bei dieser Temperatur 30 Minuten gehalten wurde. In 2:a wurde aber dasselbe Gemisch während etwa 1 Minute erwärmt und dann wieder während 1 Minute bei der erreichten Versuchstemperatur gehalten. Der Knick der Erhitzungs-

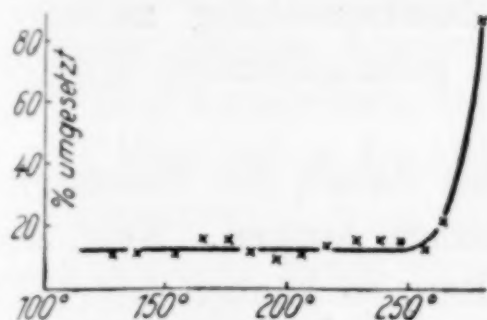


Fig. 2a

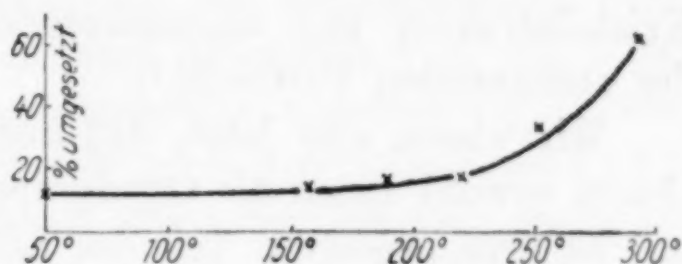


Fig. 2b

kurve (Zeit-Temp.) bei 270° stimmt ausgezeichnet mit dem Temperaturgebiet: etwa $264\text{--}278^\circ$ der scharfen Umbiegung der Kurve Fig. 2a überein.¹⁾

Die Rolle der geladenen oder ungeladenen Partikeln bei Reaktionen im festen Zustande klarzulegen, ist von größtem Interesse, und in der mehrmals zitierten Abhandlung²⁾ wurden in dieser Beziehung anwendbare Methoden wohl zum erstenmal erörtert. In den Salzen von Sauerstoffsäuren können, wie oben auseinandergesetzt wurde, die Reaktionen wenigstens in einer Reihe ziemlich ähnlich gebauter Salze von Sauerstoffsäuren wandernde Anhydridgruppen angenommen und auch nachgewiesen werden. Durch die bemerkenswerten Ergebnisse von W. JANDER³⁾ über Umsetzungen in Systemen aus Oxyden und Wolframaten oder Molybdaten wurde aber auch gezeigt, daß verschiedene Molybdate und Wolframate sich in bezug auf die Art der wanderungsfähigen Partikeln ungleich verhielten. Die genannten Salze der Erdalkalimetalle besitzen bei den in Frage kommenden Versuchstemperaturen wandernde WO_4 - bzw. MoO_4 -Ionen, während die entsprechenden Salze von Mg, und einer Reihe Schwermetalle Elektronenleiter sind und wandernde Säureanhydridgruppen besitzen. In CdWO_4 scheinen nach JANDER⁴⁾ sowohl Ionen wie Oxyde wanderungsfähig zu sein. JANDER setzt vermutlich

¹⁾ J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift 40 (1928), 89.

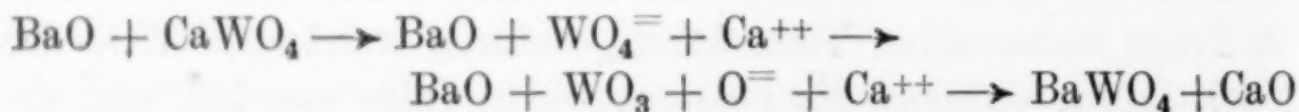
²⁾ J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift 40 (1928) 40, 65ff.

³⁾ W. JANDER, Z. angew. Chem. 43 (1930), 1060; Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 397; 192 (1930), 286, 294.

⁴⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 316.

mit Recht die erwähnte Ungleichheit der Wolframate und Molybdate mit ihren kristallographischen Ungleichheiten in Zusammenhang. Einen ähnlichen Erklärungsversuch könnte man wohl auch zur Erklärung der obenerwähnten Gruppierung der Sulfate (vgl. S. 402) heranziehen. Es scheint aber die Möglichkeit zu bestehen beiderlei auf die von uns als Erklärungsgrund betrachtete deformierende Kraft der Kationen zurückzuführen. Wie vor allem V. M. GOLDSCHMIDT nachgewiesen hat, besteht ein inniger Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und deformierenden oder polarisierenden Kräften der aufbauenden Partikeln.¹⁾

Wir wissen also jetzt, daß auch in den Salzen der Sauerstoffsäuren sowohl Ionen als Oxydgruppen wandern können. Wenn wir uns zu dem negativen Teil des Salzes halten, so können wir wohl auch sagen, daß das ganze Ion wird wandern, wenn seine Ablösungsarbeit kleiner ist als die Ablösungsarbeit der Elektronen und wenn bei der betreffenden Temperatur die durch Wärmeschwingungen und die deformierende Kraft der Kationen hervorgerufene Tendenz zum inneren Zerfall nicht genügend groß geworden ist. Ein Salz dieser Art wird bei der betreffenden Temperatur reine Ionenleitung aufweisen, wenn es in einen Stromkreis eingeschaltet wird. Es wäre aber nach unserer Meinung vorgeeilt, daraus auf eine Ionenreaktion, z. B. bei einer Umsetzung mit einem Oxyd, wie nach oben zu schließen. Soweit wir haben finden können, ist auch JANDER dieser Auffassung.²⁾ Die Möglichkeit einer Ionenreaktion besteht natürlich, wenn aus chemischen Gründen eine derartige Umsetzung in dem betreffenden System zulässig ist, aber die Wanderungsmöglichkeit der Anionen oder ihre Diffusionsfähigkeit schließt, nach dem was wir von diesen noch sehr unvollständig erforschten Dingen wissen, unserer Ansicht keineswegs aus, daß das bewegliche Ion in der Nähe des zu dem Reaktionssalz zugesetzten Oxyds etwa nach:



zerfällt und gerade in derselben Weise reagiert, wie ein schon vom Anfang an wanderungsfähiges Anhydridkomplex. Zu einer eindeutigen Auffassung über den Reaktionsmechanismus scheint man aber

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VIII*, Norsk. Vidensk. Akad. Skr. Mat. Naturvet. Kl. 1926, 14, 17 ff., Nr. 8; Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 60 (1927), 1272.

²⁾ W. JANDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 192 (1930), 315.

in den Fällen leichter zu kommen, wo Elektronenleitung oder keine Leitung überhaupt vorliegt und gleichzeitig über die Art der diffusiblen Partikeln als oxydische Gruppen entschieden werden konnte. Dieser Fall wurde von JANDER bei den Schwermetallwolframaten und -molybdaten gefunden und scheint jeden anderen Versuch zur Erklärung dieser Reaktionen als den von dem einen von uns anfänglich vorgeschlagenen ^{1, 2)} auszuschließen. Zweifelsohne scheint vorläufig auch in solchen Fällen wie oben, wo wandernde Anionen nachgewiesen werden können, die Reaktion viel verständlicher, wenn auch dort reagierende Oxyde und saure Säurereste vom Anhydridtypus, etwa wie in der obigen Reaktionsformel, angenommen werden, und zwar sowohl, wenn die Uniformität der mit verschiedenen Salzen eines gewissen Typus vorgenommenen Reaktionen als auch die Reaktionseigenschaften der Oxyde in Betracht gezogen werden.

Andererseits wäre es sicher ganz falsch, sich vorzustellen, daß Reaktionen vom Platzwechselltypus in einem gewissen Reaktionsgemisch bei jeder Temperatur durch denselben Reaktionsmechanismus notwendig erklärt werden müßte. Wenn z. B. der gar nicht seltene Fall vorliegen würde, daß der eine (oder vielleicht beide) Reaktionspartner in dem Gemisch erst ab einer gewissen Temperatur ionisch zu leiten beginnt, und wenn das Reaktionsgemisch derart zusammengesetzt ist, daß eine Ionenreaktion vom chemischen Gesichtspunkt aus plausibel ist, so ist es wohl anzunehmen, daß von der genannten Temperatur ab eine Ionenreaktion der bei niedrigeren Temperaturen durch ungeladenen Partikeln vermittelten Umsetzung überlagern oder zum Teil ersetzen wird. Es sieht in der Tat manchmal aus, als ob der scharfe Knick einer Umsetzungs-Temperaturkurve vielmehr durch das Schneiden zweier Kurven zustande gekommen wäre. Eine so direkt eingreifende Bedeutung der Ionenbildung oder Ionenwanderung auf den Reaktionsmechanismus ist schließlich aber auch nicht notwendig. Es ist auch möglich, daß durch die wandernden Ionen die innere Auflockerung indirekt erhöht und die Beweglichkeit der reagierenden, ungeladenen Partikel also erleichtert wird. Die in dieser Zeitschrift³⁾ beschriebenen Untersuchungen über Reaktionen zwischen BaO und Cu-I-Halogeniden weisen auf einen sehr nahen Zusammenhang zwischen der Reaktionsfähigkeit der betreffenden Kupferverbindungen

¹⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **122** (1922), 181.

²⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 1; **135** (1924), 49.

³⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **170** (1928), 77.

dungen und dem Auftreten ihrer Ionenleitfähigkeit hin; trotzdem konnte nicht entschieden werden, welche Rolle die Ionen bei der Reaktion spielen. Vorläufig scheint es weniger plausibel, daß bei der Reaktion:

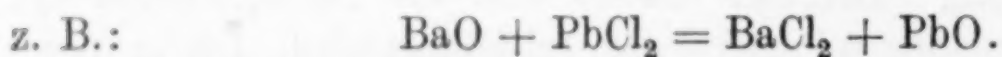


die wandernden Cu^+ bei ihrem Kontakt mit BaO die Umsetzung einleiten würden. Da die Reaktion auch bei Temperaturen, wo keine Ionenleitfähigkeit der Cu-Salze vorliegt, verläuft, so scheint es in diesen Fällen natürlicher anzunehmen, daß den wandernden Cu-Ionen nur eine allgemeine auflockernde Wirkung zukommt.

II

Aus dem oben beschriebenen Verhalten der Salze von Sauerstoffsäuren bei Platzwechselreaktionen erhellt, daß sie für das Studieren der Rolle der einzelnen Ionen weniger geeignet sind. Teils sind nämlich die Anionen dieser Säuren oder Salze sehr unempfindlich gegen die deformierenden Kräfte der Kationen, und teils sind sie auch komplexer Natur, so daß man in manchen Fällen nicht weiß, ob es das Ion oder ein Bruchstück daraus ist, das für die Umsetzung verantwortlich ist. Es scheint bedeutend aussichtsreicher für das Studieren der genannten Probleme zu chemisch einfacher gebauten Verbindungen überzugehen. Dabei kommen in erster Linie die Halogenide in Betracht. Es ist schon von vornherein klar, und die bekannten Arbeiten von FAJANS und seinen Mitarbeitern haben es bewiesen, daß die gegenseitige Abhängigkeit der Ionen in diesen Salzen weit größer ist als in den Salzen der Sauerstoffsäuren. Außerdem sind auch die Anionen nicht komplex und sind daher keinem Zerfall unterworfen.

Zunächst sollen die Ergebnisse einer Untersuchung über den allgemeinen Verlauf der Umsetzungen zwischen Oxyden und Halogeniden im festen Zustand mitgeteilt werden. Es handelt sich also von Reaktionen nach dem folgenden Typus:



In der folgenden Tabelle 1 (S. 410—411) sind Reaktionsdaten und eine Reihe anderer in diesem Zusammenhang interessanten Angaben zusammengestellt worden.

Der Tabelle ist zunächst zu entnehmen, daß verwandte Salze mit einem gewissen Oxyd nicht mehr in einem besonders engen und dem Oxyd charakteristischen Temperaturintervall ihre lebhafteste Reaktion mit dem Oxyd in Frage notwendig beginnen. Während z. B. die ver-

schiedenen Sulfate der Schwermetalle mit BaO in einem ganz engen Temperaturintervall und mit SrO und CaO in anderen, aber immer noch engen und den zugesetzten Oxyden charakteristischen Intervallen reagierten, die sich übrigens von den entsprechenden Temperaturgebieten bei Reaktionen sogar mit anderen Salzen einer Sauerstoffsäure, wie z. B. mit Carbonaten und Phosphaten¹⁾, Silikaten²⁾ wenig trennten, so finden wir hier mit den Halogeniden — wie erwartet — keine so einfache Regelmäßigkeit mehr. Ein Chlorid kann bei einer Temperatur, die weit von der entsprechenden Temperatur eines anderen Chlorids liegt, reagieren, und für Bromide und Jodide ist dies noch mehr der Fall. Andererseits können auch, wie ersichtlich, Chloride, Bromide und Jodide verschiedener Metalle nahe zusammenfallende Reaktionstemperaturen aufweisen. Die für die Reaktionen der Erdalkalioxyde mit Salzen von Sauerstoffsäuren so charakteristischen BaO-, SrO- und CaO-Temperaturen^{1, 3)} finden wir auch nicht wieder; es ist offenbar unter den Halogeniden möglich, daß ein gewisses Salz bei etwa derselben Temperatur mit verschiedenen Oxyden reagiert.

Die Verhältnisse liegen also völlig, wie erwartet. Bei den Halogeniden ist es in den verschiedenen Salzindividuen den Metallkationen in ganz anderer Ausstreckung als bei den Salzen der Sauerstoffsäuren möglich, die Anionen deformierend zu beeinflussen. Die spezifische Rolle der Kationen tritt daher in den Halogeniden viel deutlicher hervor. Bei den Salzen von Sauerstoffsäuren konnte nur zwischen Individuen mit Kationen von Edelgascharakter und von davon abweichenden Typus getrennt werden. Unter den Halogeniden tritt jedes einzelne Salz mit seinen, durch sowohl seinen Kationen, wie seinen Anionen bedingten Reaktionseigenschaften auf. Die Rolle der Deformation als auflockernder und die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes daher beeinflussender Faktor läßt sich also, wie erwartet, hier leichter studieren. Nicht nur die Lage der Knicke auf den Erhitzungskurven, sondern sogar das Auftreten oder Nichtauftreten einer Knicktemperatur überhaupt, ist hier in viel höherem Grad als bei den Salzen der Sauerstoffsäuren von der individuellen Eigenart der mit dem Oxyd zu reagierenden Verbindung abhängig. Bei den Salzen der Sauerstoffsäuren konnten immer deutliche Knicke

¹⁾ J. A. HEDVALL u. J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 49.

²⁾ J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift **37** (1925), 171.

³⁾ J. A. HEDVALL, Z. Elektroch. **36** (1930), 855.

Tabelle 1

Reaktionen vom Typus $\text{BaO} + \text{MX} \rightarrow$

Salz	TlF	TlCl	TlBr	TlJ	AgCl	AgBr	AgJ
Kristallstruktur, ¹⁾ Typus, wenn bekannt	ku- bisch?	ku- bisch CsCl	ku- bisch CsCl	< etwa 180° vermutlich rhombisch; > etwa 180° kubisch CsCl	ku- bisch NaCl	ku- bisch NaCl	< etwa 146° hex. Wurtzit + ev. Zinkbl. > etwa 146° kub. eig. Typ.
Schmelzpunkt ° C ²⁾	315	430	456	440	455	422	552
	V. WARTENBERG				TUBANDT		
Entstehung einer Schmelze in dem Reaktionsgemisch ²⁾ Folgende, für das Beurteilen des eventuellen Auftretens einer Schmelze wichtige, in dem ursprünglichen Reaktionsgemisch vorhandene oder während der Reaktion gebildete Stoffe schmelzen bei (° C): BaF ₂ , 1280 (RUFF); BaCl ₂ , 962 (KORRENG); BaBr ₂ , 847 (KELLNER); BaJ ₂ , 740 (RUFF); SrCl ₂ , 870 (VORTISCH); SrBr ₂ , 673 (KELLNER); SrJ ₂ , 507 (CARNELLEY); CaCl ₂ , 782 (KORRENG); CaBr ₂ , 730 (KELLNER); CaJ ₂ , 740 (RUFF); PbO, 879 (JAEGER); Tl ₂ O, 300 (HOFMANN)	In sämtlichen diesen Systemen mit Tl-Halogeniden tritt Schmelzen nach der Reaktion schon unter 300° ein, weil das gebildete Tl ₂ O bei 300° schmilzt. Von den Tl- Halogeniden schmilzt nach unserer Bestimmung TlF am niedrigsten bei 315°. Auch in diesem System scheint aber der Eintritt der Reaktion ohne Vermittlung einer Schmelze stattzufinden				Eutektikum CaCl ₂ - AgCl bei 450° MENGE Ein Schm. bei niedr. Temp. im Syst. BaCl ₂ - AgCl sehr un- wahr- scheinlich	Nichts bekannt über die Schmelzverhältnisse in Mischungen von BaBr ₂ bzw. BaJ ₂ mit AgBr bzw. AgJ. Nach den Schmelzpunkten der Komponenten und den Verhältnissen im System CaCl ₂ -AgCl ist aber auch hier ein Schmelzen unter der Knicktemperatur unwahrscheinlich	
Knicktemperatur auf der Erhitzungs- oder Umsetztemperatur. — Kurve ° C (mit BaO, wenn anders nicht angegeben ist)	170 scharf	Knicke unmöglich zu erhalten			324 scharf	326 scharf	Reaktion nur im Zusammenhang mit der Umwandlung bei etwa 146°
Wärmeentwicklung in kcal. bei der Reaktion mit: $\left\{ \begin{array}{l} \text{BaO} \\ \text{SrO} \\ \text{CaO} \end{array} \right.$ aus d. Bildungswärmen berechnet ³⁾	33 Th, P, P, Th	16 Th, Th, Th, Th,	13 Th, Th, de F, Th	- 8; ev. + 3 Th, Th, de F, Th	11 Th, Th, Th	8 Th, Th, de F	- 7 Th, Th, de F
Temperaturanstieg auf der Erhitzungskurve beim Knick	schw.	Null	Null	Null	stark		—
Dissoziationsdruck der Halogenide in ° C ⁴⁾	298	806	815	824	1554	—	—
VON WARTENBERG							

¹⁾ Nach GROTH, Chem. Krist.; EWALD, Strukturbericht in Z. Kristallogr. und für die Ni-Salze: Atti dei Lincei (6) 6 (1927), 56; 9, 1134 u. 10 (1929), 522.

²⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN inkl. Ergänzungsband 1931 mit angegebenen Beobachtern.

³⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, inkl. Ergänzungsband 1931 mit angegebenen Beobachtern. Die Abkürzungen bedeuten: Th = THOMSEN; P = PETERSEN, de F = DE FORCRAND;

$BaX_2 + MO$ und deren Daten. (X = Halogen)

Tabelle 1

CuCl	CuBr	CuJ	PbF ₂	PbCl ₂	PbBr ₂	PbJ ₂	NiCl ₂	NiBr ₂	NiJ ₂
ku- bisch Zink- blende	kubisch Zink- blende	< 402 ° kubisch Zinkblende	< 250° ver- mutlich hexa- gonal; durch Erhitz. 400 ° kubisch CaF ₂	rhomb. ps. hexa- gonal	rhomb. ps. hexa- gonal	hexa- gonal CdJ ₂	rhomb. ps. ku- bisch	ver- mutl. hexa- gonal CdJ ₂	ver- mutl. hexa- gonal CdJ ₂
430	483	588	824	500	373	402	Sublimiert bei heller Rotglühhitze ab etwa 775 °		
V. WARTENBERG			SANDONNINI	KORRENG	TUBANDT				
Eutek- tikum BaCl ₂ - CuCl bei 400 ° MENGE	Nichts bekannt über die Schmelzverhält- nisse in Mischungen von BaBr bzw. BaJ ₂ mit CuBr bzw. CuJ. Versuche im System BaO-CuBr (das leicht- er schmilzt als CuJ) haben gezeigt, daß bei der Anwendung von sehr geringer Erhit- zungsgeschwindigkeit Zusammenbackung u. lebhaft Reaktion noch bei 360 ° nicht eingetreten war. Bis auf die Temperatur wenigstens also kein Schmelzen		Nichts be- kannt über Schmelzver- hältnisse im System BaF ₂ - PbF ₂ . Der hohen Schmelztem- peraturen der Komponen- ten wegen ist Schmelzen unter der Knicktempe- ratur wohl ausgeschloss.	BaCl ₂ und PbCl ₂ ge- ben feste Lösungen ohne Schmelz- punkts- minimum KORRENG Ein Schmelzen unter den Knicktemperaturen ist aus den Schmelztem- peratur. unwahrschein- lich. Damit stimmt auch, daß bei sehr ge- ringer Erhitzungsge- schwindigkeit die Zu- sammenbackung und lebhaft Reaktion bis zu Tempp. weit über den Knicktempp. verscho- ben werden können	Nichts be- kannt über die Schmelz- verhältnisse in Systemen aus BaBr ₂ bzw. BaJ ₂ mit PbBr ₂ bzw. PbJ ₂		Nichts bekannt über die Schmelzverhält- nisse in Systemen aus Ba-Halogeniden und Ni-Halogeniden. Aus den Schmelz- bzw. Sublimier- punktsdaten d. Kom- ponenten ist ein Schmelzen unter oder bei den Knicktem- peraturen ausge- schlossen		
271 scharf	312 scharf	340 deutlich aber schwer zu erhalten	Knick un- möglich zu erhalten	273 scharf	248 scharf	etwa 200 un- sicher, sehr schwer zu erh.	325 scharf, BaO	272 scharf	342 scharf
46 Th, Th, Th, Th	44 Th, Th, de F, Th	29 Th, Th, de F, Th	39 Th, G, P, Th	38 Th, Th, Th, Th	39 Th, Th, de F, Th	31 Th, Th, de F, Th	54 Th, Th, Th, M (BaO) 40 Th, Th, Th, M (SrO) 15 G.-B, Th, Th, M (CaO)	40 Th, Th, de F, M	38 Th, Th, de F, M
stark		schwach	Null	stark		Null	mit:	stark	
							BaO: stark;		
							SrO: äußerst schwach		
							CaO: „ „		
1367	1345	1293	1285	954	916	861-954 CAR- NELLEY	etwa 750-850		
V. WARTENBERG			RUFF	V. WARTENBERG					

G = GUNTZ; G-B = GUNTZ u. BASSET; M = MIXTER. Die Abkürzungen sind in bezug auf die Bildungswärmen der Verbindungen in folgender Ordnung angegeben. Z. B.:

BaO + 2TlF = BaF₂ + Tl₂O In den AgX-Systemen wird kein Ag₂O gebildet und es kommen dort daher nur drei Bildungswärmen in Frage.

Th P P Th

⁴) Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN inkl. Ergänzungsband 1931 mit angegebenen Beobachtern.

erhalten werden, wenn nur die Wärmeentwicklung bei der Reaktion genügend groß war. Mit den Halogeniden ist das keineswegs der Fall, wie z. B. aus dem Verhalten der Bleihalogenide sehr deutlich hervorgeht. Die vier Bleihalogenide geben bei ihren Reaktionen mit BaO etwa dieselbe Wärmeentwicklung; mit dem Fluorid und dem Jodid ist es unmöglich oder sehr schwer Knicke, d. h. bei einer gewissen Temperatur (oder in einem engen Temperaturintervall) stark vermehrte Umsetzungsintensität, zu erhalten. Mit den Bromiden und Chloriden werden aber sehr scharfe Knicke erhalten.

Ein Knick auf einer Erhitzungskurve tritt offenbar auf, wenn bei einer gewissen Temperatur oder in einem engen Temperaturintervall die Wärmeentwicklung plötzlich stark vermehrt wird, in den uns interessierenden Fällen also zufolge einer plötzlich gesteigerten Reaktionsintensität. Das Ausbleiben eines derartigen Knickes kann wieder in verschiedener Weise erklärt werden. Entweder tritt überhaupt keine Reaktion ein, die Wärme entwickeln würde, oder sie verläuft langsam und allmählich. — Der Knick wird natürlich beim Zusammentreffen folgender Faktoren am deutlichsten werden: Geringe und mit der Temperatur langsam wachsende Umsetzungsbeträge bei niedrigeren Temperaturen, große Reaktionswärme, stark vermehrte Reaktionsintensität innerhalb eines engen Temperaturintervalls (letzteres kann beispielsweise durch eine Kristallumwandlung, eine die Reaktionsfähigkeit oder sogar den Reaktionsmechanismus beeinflussende Änderung des elektrischen Leitvermögens oder sonst eine plötzliche Änderung der inneren Beweglichkeitsverhältnisse hervorgerufen werden). Die bisher untersuchten Umsetzungen zwischen Oxyden und Salzen von Sauerstoffsäuren (Fig. 1) haben Umsetzungs-Temperaturkurven mit einem flachen Verlauf der Kurve bei niedrigeren Temperaturen und einer plötzlich stark gesteigerten Reaktionsintensität gezeigt, womit also die gut ausgeprägten Knicke der Erhitzungskurven wohl korrespondieren. Unter den Halogenidreaktionen wird dieser Typus von Umsetzungs-Temperaturkurven von dem zuerst beschriebenen Beispiel¹⁾ solcher Umsetzungen: $\text{BaO} + 2\text{CuX} = \text{BaX}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ vertreten (X = Halogen). Die hier veröffentlichten ähnlichen Reaktionen zwischen BaO und AgCl und (wenn auch etwas weniger ausgeprägt) AgBr gehören, wie aus der Verwandtschaft zwischen Silber und Kupfer erwartet werden konnte, demselben Typus (Fig. 3). Ein ganz abweichendes Verhalten zeigt

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 77.

aber AgJ, das nur bei dem Umwandlungspunkt 146° mit BaO reagiert (Fig. 4). Im allgemeinen kann wohl angenommen werden, daß die Umsetzungs-Temperaturkurven einen Verlauf wie Fig. 1 und 3 besitzen werden, wenn auf den Erhitzungskurven deutliche und vor allem leicht und genau reproduzierbare Knicke erhalten werden. Ausnahmen von dieser Regel können selbstverständlich vorkommen, da die Erhitzungszeiten beim Aufnehmen der Erhitzungskurven und der Umsetzungs-Temperaturkurven nicht ohne weiteres zu vergleichen sind. Ein Beispiel dieses Verhaltens bildet die Umsetzungs-Temperaturkurve der Reaktion $\text{BaO} + \text{PbCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$ (Fig. 5), die einen knicklosen Verlauf zeigt, trotzdem, daß die entsprechende Erhitzungskurve einen bestimmten Knick bei etwa 270° zeigt. Anders liegen die Verhältnisse bei den Reaktionen mit PbF_2 und PbJ_2 , wo trotz großer Beträge der Reaktionswärmen Knicke nicht erhalten werden können. — Es ist offenbar, daß wir unter den diesbezüglichen Halogenidreaktionen Beispiele sowohl von dem knickigen wie auch von dem knicklosen Typus der Umsetz.-Temp.-Kurven finden. Übergangstypen kommen natürlich auch vor. Es ist ebenfalls klar, daß dieser Mangel an Uniformität in den Halogenidsystemen den Deformations- oder Polarisationserscheinungen und deren Einfluß auf die Stabilitäts- und inneren Beweglichkeitsverhältnisse der Gitter zuzuschreiben ist. Ein weiterer Beleg der Berechtigung dieser Auffassung bildet auch das Verhalten, daß es in einer bestimmten Halogenidgruppe die beiden äußeren Glieder (Fluoride und Jodide) sind, die ein von den übrigen Individuen der Gruppe abweichendes Verhalten in bezug auf Reaktionsfähigkeit oder Kurventypus zeigen. FAJANS hat bekanntlich gezeigt, teils, daß von den Halogenidionen das F^- am wenigsten und das J^- am meisten von anwesenden Kationen deformierbar ist, teils auch, daß das F^- selbst, seiner Kleinheit wegen, eine deformierende Tendenz auf die Kationen ausübt. Einen ähnlichen „Gang“ kann auch mit dem geringen, hier noch vorliegenden Material gespürt werden in bezug auf Kristallgitterbau und Flüchtigkeit. Dies ist auch zu erwarten, da nach den Untersuchungen von FAJANS, GOLDSCHMIDT und BILTZ, letztere Eigenschaften von den Deformations- oder Polarisationserscheinungen abhängen^{1, 2, 3}).

¹) K. FAJANS, Z. Krist. **61** (1925), 39; **66** (1928), 321.

²) V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VIII, Norsk Vidensk. Akad. Skr. Mat. Naturvet. Kl. 1926, Nr. 8, S. 14, 17 ff.; Ber. **60**, 1 (1927), 1272.

³) W. BILTZ u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 316 und in einer Reihe späterer Bände.

Nach einem direkten Zusammenhang zwischen Gittertypus oder Verbindungstypus und Reaktionsvermögen zu suchen, wäre zweifelsohne das bis jetzt erhaltene Material viel zu hart zu „pressen“. Zunächst muß klargelegt werden, welche Rolle die Ionen spielen bei einer gewissen Reaktion. Nach unserer Meinung ist es dabei zweckmäßiger, geschmolzene Halogenide in bezug auf ihre Reaktionen mit anderen geeigneten Stoffen zu studieren. Wir haben nämlich oben (vgl. S. 9, 10) gesehen, daß der Einfluß einer Ionenbeweglichkeit im Gitter auf die Reaktivität nicht notwendig ein direkter sein muß; sie kann auch indirekt die innere Diffusion und damit die Reaktionsmöglichkeit der ungeladenen Partikeln erhöhen. Im geschmolzenen Zustande und in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes können, wenn geeignete Stoffe erwählt werden, die Beweglichkeitsverhältnisse der reaktiven Partikeln ziemlich übereinstimmend gemacht werden, wodurch wieder andere die Reaktionsfähigkeit beeinflussende Faktoren als die Art und Konzentration der reagierenden Partikeln ausgeschaltet werden können. Als wichtigster Leitfaden wird dabei selbstverständlich die elektrische Leitfähigkeitsbestimmung dienen^{1, 2, 3}). Mit reinen Elektronenleitern oder Isolatoren bzw. mit reinen Ionenleitern wird es mit einem geeigneten Reaktionspartner möglich werden, die Art der Umsetzung als Ionen- oder Nichtionenreaktion zu bestimmen, und bei Ionenreaktionen scheint es auch möglich in dieser Weise die Rolle der Ionenkonzentration zu studieren. Einige Beispiele dieser Art wurden schon in der ersten, allgemeinen Erörterung diesbezüglicher Fragen⁴) vorgeschlagen. Arbeiten in dieser Richtung sind im hiesigen Institut im Gang.

III

Im folgenden werden die vorher nicht veröffentlichten Umsetzungsversuche mit BaO und Silberhalogeniden, BaO und Thalliumfluorür, CaO und Nickelchlorür, ebenso wie die in einem anderen Zusammenhang⁵) erwähnte Reaktion zwischen BaO und Bleichlorid näher beschrieben. Die Erhitzungszeit war bei den Versuchstemperaturen sämtlicher Versuche 2 Minuten.

¹) J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift **40** (1928), 81.

²) v. HEVESY, Z. Phys. Ch. **127** (1927), 402.

³) W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 39.

⁴) J. A. HEDVALL, Svensk Kemisk Tidskrift **40** (1928), 95—98.

⁵) J. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 29.

Bariumoxyd + Silberhalogenide

Das BaO wurde wie bei früheren Arbeiten in H_2 bei 800° von BaO_2 , $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ befreit und unter Luftabschluß zusammen mit den gefällten und sorgfältig entwässerten Silberhalogeniden im Achatmörser vermahlen. Eine innige Durchmischung der beiden zu reagierenden Präparate war der beim Pressen etwas schmierigen Konsistenz der Halogenide wegen nicht leicht zu erreichen. Die beiden Umsetzungskurven (I und II), die sich auf die Reaktion: $BaO + 2AgCl = BaCl_2 + 2Ag + \frac{1}{2}O_2$ beziehen, weisen, da sie mit zwei verschiedenen hergestellten Gemischen erhalten wurden, daher recht große Differenzen der Umsetzungszahlen bei niedrigeren Temperaturen auf (Fig. 3). Parallelversuche mit demselben Gemisch geben aber, wie aus den Versuchen mit AgCl, Kurve II, Nr. 1 und 2 und aus den beiden Versuchen mit AgBr, 1 und 2, erhellt, gut übereinstimmende Resultate. Die Erhitzungen wurden in Silberröhrchen wie vorher beschrieben^{1, 2)}, während 2 Minuten in trockener N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Nach der Reaktion wurde das unreaktierte Silberhalogenid mit Pyridin ausgelaugt (Ag_2O ist unlöslich) und analytisch bestimmt. Daraus konnte, wie gewöhnlich, die umgesetzte Menge bestimmt werden. Die Resultate sind in der Tabelle 2 (S. 416) und in den Figuren 3 und 4 zusammengestellt.

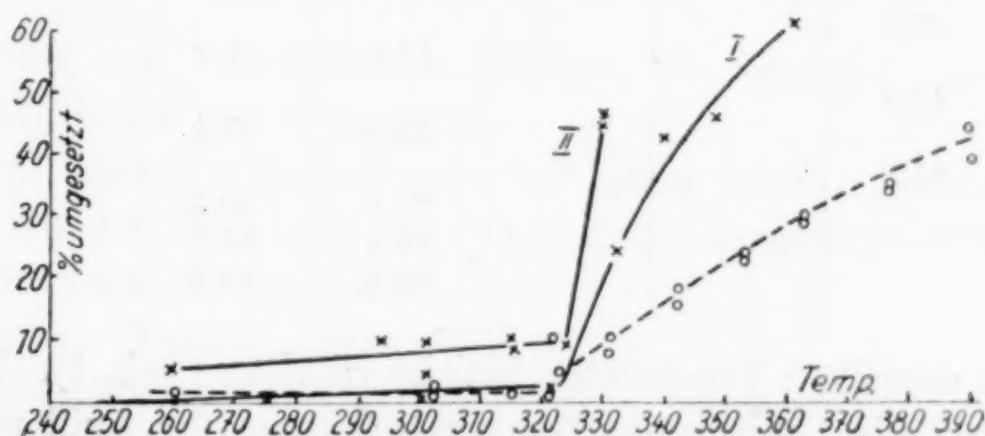


Fig. 3

Wie ersichtlich ist, wie schon öfters bei den Halogenidreaktionen dieses Typus wahrgenommen wurde, die Umsetzung schon bei recht niedrigen Temperaturen merklich, wächst aber mit steigender Temperatur nur sehr langsam unter der Knicktemperatur, die sowohl für die Reaktion mit AgCl als mit AgBr zwischen 320° und 330° , etwa bei 325° , liegt. Auf den entsprechenden Erhitzungskurven werden

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 77.

²⁾ J. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 29.

Tabelle 2

Temp. ° C	BaO + AgCl			BaO + AgBr		BaO + AgJ	
	Kurve:						
	I	II		1	2	1	2
		1	2	1	2	1	2
119						1,1	
132						0,2	0,4
140						0,2	0,4
146						4,5	9,6
153						5,8	
162						6,5	
168						18,4	
172						20,8	
192						4,1	
200						9,7	
225	0,4					12,2	
260		5,0		1,5			
275	1,0						
294		10,1	10,0			6,9	
300	0,1			4,2		8,2	
302		10,0					
315		10,0	8,9				
316				1,4	2,3		
321	2,7						
322				1,5	1,9		
324		9,9					
326				5,5			
330		44,6	46,4				
332	23,9			8,1	11,0		
340	42,6						
342				15,9	17,7		
348	45,6						
353				23,0	23,4		
361	61,2						
364				29,2	30,3		
377				34,4	34,7		
390				38,8	44,5		

bei genau derselben Temperatur Knicke erhalten (Tab. 1). Wie oben gesagt, sind die Umsetzungs-Temperaturkurven für AgCl und AgBr von demselben Typus wie die mit CuCl und CuBr vorher¹⁾ erhaltenen. Die Übereinstimmung scheint sich noch weiter zu erstrecken, da auch in den hier vorliegenden Fällen die starke Zunahme der Umsetzungsintensität eben in jenes Gebiet der Temperatur hineinfällt, wo die Ionenleitfähigkeit der beiden Halogenide (AgCl, AgBr) nach den Messungen von TUBANDT und LORENZ²⁾ stark zunimmt. Eine Vermutung, daß die starke Umsetzungserhöhung bei den Knicktemperaturen durch ein Auftreten von Schmelze erklärt werden sollte, wird

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 77.

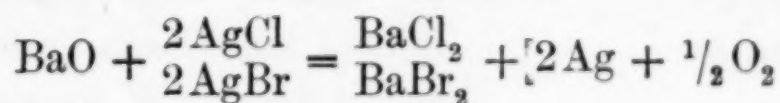
²⁾ C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. phys. Chem. 87 (1914), 522.

durch den Befund von MENGE¹⁾, daß das Eutektikum im analogen System AgCl–CaCl₂ erst bei 450° liegt, unwahrscheinlich gemacht. Wenn die Ergebnisse der von uns ausgeführten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionsgemische (Pastillen von 1,4 mm Dicke und einer Oberfläche von 0,282 cm²) betrachtet werden, so könnte man vorläufig allerdings geneigt sein zu glauben, daß zwischen 320° und 340° wirklich eine Schmelze gebildet wird. Die folgende Tabelle 3 zeigt das Resultat dieser Messungen, die genau wie die in dieser Zeitschrift vorher²⁾ beschriebenen ausgeführt wurden.

Tabelle 3

Temp. °C		315	317	319	321	323	326	327	328	329	331	333	337	340
Widerstand in Ohm der Pastille	BaO + AgCl	15600	13600	11400	9700	7900	6100	3800				117	6,1	2,2
	BaO + AgBr	1040		725		410	39		6,0	5,4	5,0	4,4		

Die große Herabsetzung des Widerstandes der Reaktionspastille hat aber wahrscheinlich einen ganz anderen Grund und ist umgekehrt eine Folge der Umsetzung. Wenn die Reaktion nämlich in der Gegend von 325° lebhaft zu verlaufen anfängt, werden nach der Formel:



große Mengen von freiem Silber gebildet, die eine rein metallische Leitung des Gemisches verursacht.

Bei AgJ liegen die Verhältnisse, wie schon erwähnt, ganz anders. Eine Reaktion mit BaO tritt hier nur in Zusammenhang mit der Umwandlung der hexagonalen Form

(oder Formen, Wurtzit, Zinkblende) in die reguläre Form bei etwa 146° ein. Aus der Kurve (Fig. 4) geht sehr deutlich hervor, daß die Reaktion eben bei dieser Temperatur be-

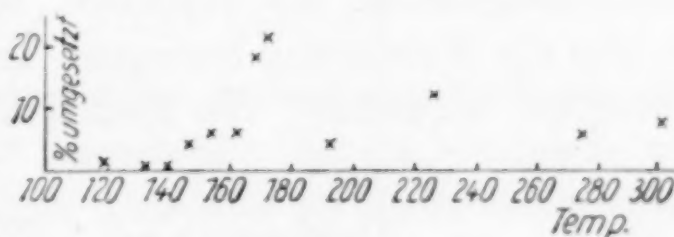


Fig. 4

ginnt. Mit einer einfachen Erhitzungskurve konnten wir den Umwandlungsprozeß sehr leicht und genau verfolgen. Wir erhielten also bei 145° einen sehr scharf ausgeprägten horizontalen Teil der Kurve, der mit 0,2 g Substanz sich über ein Gebiet von etwa 6 Minuten

¹⁾ O. MENGE, Z. anorg. Chem. 72 (1911), 162.

²⁾ J. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 29.

erstreckte. Die Umwandlung geht also recht langsam, und daraus erhellt, daß der Betrag der Umsetzung über der Umwandlungstemperatur mit steigenden Versuchstemperaturen ansteigt. Bei 160—170° wird ein Maximum erreicht. Dann fallen die Umsetzungsbeträge wieder, weil das Reaktionsgemisch, wenn es in das noch höher erhitzte Bad hineingesenkt wird, das Gebiet der jetzt schnellen Umwandlung zu schnell passiert.

Bariumoxyd + Bleichlorid

In einem anderen Zusammenhang wurde in dieser Zeitschrift¹⁾ vorher zum Teil über die Ergebnisse einer Untersuchung über die Reaktion $\text{BaO} + \text{PbCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$ berichtet. Es wurde dabei nachgewiesen, daß die Reaktionsfähigkeit des Bleichlorids im festen

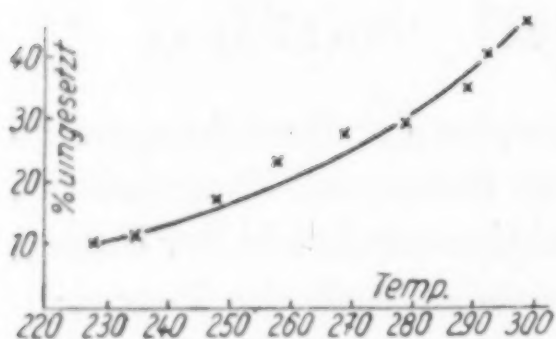


Fig. 5

Zustande durch geringe Zusätze von BaCl_2 , das mit PbCl_2 feste Lösungen bildet, bedeutend erhöht werden kann. Es scheint auch in diesem Falle ein Zusammenhang mit dem Ionenleitvermögen des Halogenids zu existieren. Die Kurve zeigt nämlich einen auffallend knicklosen Verlauf, genau wie es mit der von W. SEITH festgestellten

Leitfähigkeits-Temperaturkurve des Bleichlorids der Fall ist.²⁾ Der merkliche Reaktionsanfang scheint auch ziemlich gut mit den Temperaturen zusammenzufallen, wo die Ionenleitfähigkeit beträchtlichere Werte aufweist. Hier sind es nicht, wie bei den Kupfer- und Silberhalogeniden, die Kationen, sondern umgekehrt die Anionen, welche die Wanderung besorgen. Trotzdem scheint es dadurch nicht zwingend notwendig, die Reaktion als Ionenreaktion aufzufassen.

Bariumoxyd + Thalliumfluorür

TlF wurde aus Tl_2CO_3 und HF hergestellt, getrocknet und vorsichtig geschmolzen. Erhitzung und Vermischung mit BaO wie gewöhnlich. Wie aus der Kurve (Fig. 6) ersichtlich, beginnt die Reaktion: $\text{BaO} + 2\text{TlF} = \text{BaF}_2 + \text{Tl}_2\text{O}$ schon bei sehr niedrigen Temperaturen, ist aber unter der Knicktemperatur der Erhitzungskurve

¹⁾ J. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 29.

²⁾ W. SEITH, Z. phys. Chem. 56 (1929), 802.

(170°) in bezug auf den Umsetzungsbetrag sehr wenig von der Temperatur abhängig. Das angewandte TlF-Präparat schmolz bei 315°, und es scheint daher nicht sehr wahrscheinlich, daß eine Schmelze schon bei 170° einwirken würde. Die Form der Kurve ohne scharfen Knick deutet auch nicht auf die plötzliche Einwirkung einer Schmelze. Bei längerer Erhitzungsdauer müßte man in diesem System der großen Flüchtigkeit des TlF wegen¹⁾ mit einer Reaktion von dem Halogenid in Gasform rechnen. Die Analysen wurden folgendermaßen ausgeführt. Die wie gewöhnlich abgewogene Menge des Reaktionsgemisches wurde nach der Reaktion mit 250 cm³ abs. Alkohol behandelt.

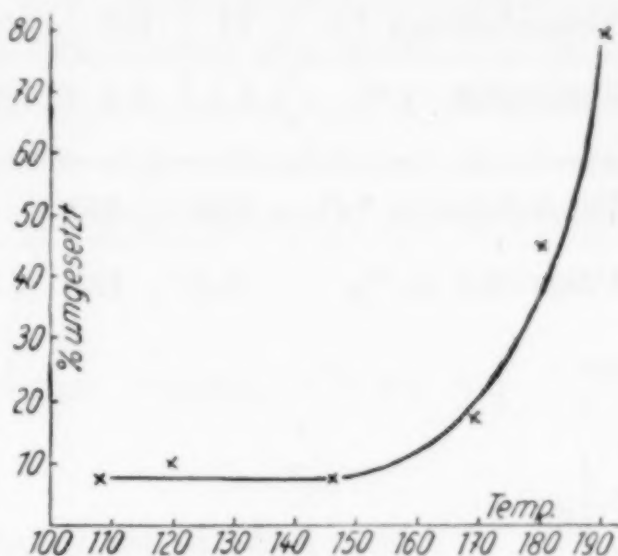


Fig. 6

Dabei geht hauptsächlich nur TlF in Lösung. Bei Zimmertemperatur löst sich von Tl₂O nur 0,011 g, und für diese Löslichkeit wurde korrigiert. (Kontrollanalysen wurden dabei selbstverständlich mit bekannten Mischungen von TlF und Tl₂O ausgeführt.)

Tabelle 4

Versuchstemperatur °C	108	120	146	169	180	190
% umgesetzt	7,6	9,5	7,5	17,4	44,7	79,3

Calciumoxyd + Nickelchlorür

NiCl₂ wurde durch Sublimieren eines wasserfreien Nickelchlorürpräparats (Co-frei) bei etwa 775° hergestellt. Das CaO-Präparat war „Kahlbaum z. Anal. m. Gar.-Schein“, nachher im H₂-Strom von H₂O und CO₂ bei etwa 800° befreit. Mischung und Erhitzung wie gewöhnlich. Wie aus der Tabelle 5 erhellt, beginnt die Reaktion bei erstaunlich niedriger Temperatur. Über etwa 320° fängt der lebhafte Reaktionsverlauf an, was gut mit dem Knicke der Erhitzungskurve bei 325° übereinstimmt. Es hat ein besonderes Interesse, zu erfahren, daß diese Reaktionen mit Halogeniden nicht nur mit BaO, sondern auch mit dem weit weniger reaktiven CaO so vollständig verlaufen.

¹⁾ V. WARTENBERG, Z. Elektrochem. 28 (1922), 384.

Dieses Verhalten weicht neben vielen anderen von den Erfahrungen von Reaktionen der Erdalkalioxyde mit den Salzen der Sauerstoffsäuren ab.

Tabelle 5

Versuchstemp. °C	70	109	144	181	194	238	277	286	320
Umgesetzt in %	1,1	3,4	4,6	6,5	6,9	8,0	11,3	11,2	11,9

Versuchstemp. °C	340	350	360	372	385	400	429	461
Umgesetzt in %	17,2	19,5	23,4	24,7	35,8	43,5	47,7	72,2

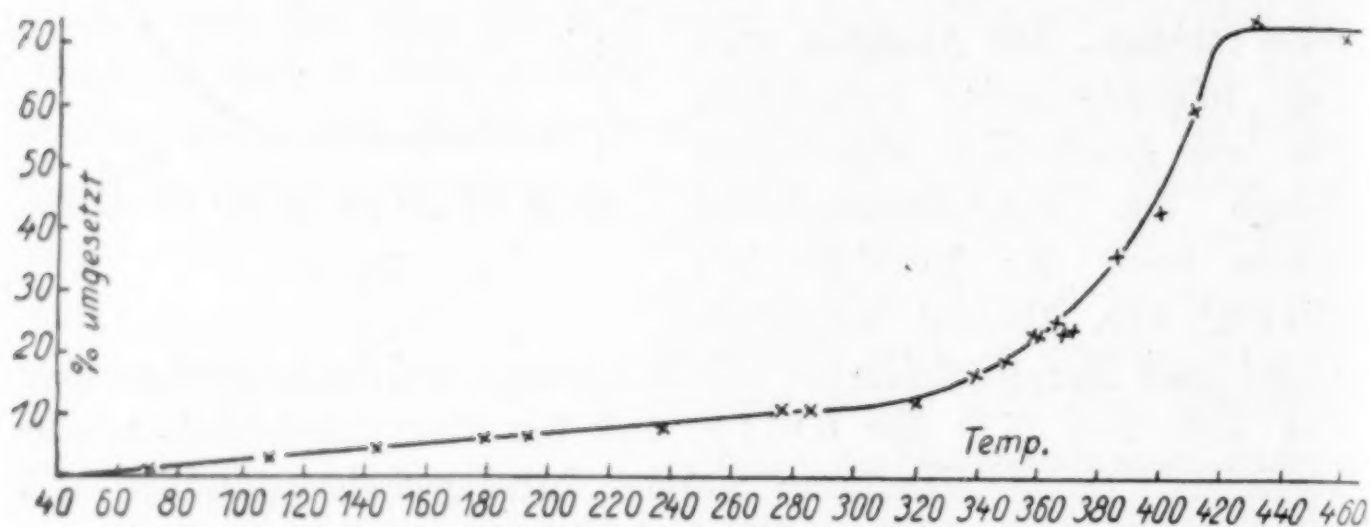


Fig. 7

Die umgesetzten Mengen wurden durch Auslösen des unreaktierten NiCl_2 mit kochendem Chinolin, worin NiO ganz unlöslich ist, und Bestimmungen der entsprechenden Ni-Menge als Ni-dimethylglyoxim ermittelt.

Zusammenfassung

Es wird zuerst eine kurze Zusammenfassung über einige Ergebnisse beim Studieren der Platzwechselreaktionen gemacht. Die Rolle der Ionendeformation als Gitterauflockernder Faktor wird diskutiert, und es wird nachgewiesen, daß der Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes, der geringen Deformierbarkeit der Anionen der Sauerstoffsäuren wegen, bei Reaktionen mit Halogeniden viel größer und leichter zu studieren ist als bei Reaktionen mit Salzen der Sauerstoffsäuren. Mit den letzteren konnte eigentlich nur ein Unterschied zwischen Salzen mit Kationen vom Edelgastypus und vom Nichtedelgastypus unterschieden werden. Die Reaktionsfähigkeit der Halogenide ist aber in weit höherem Grad individuell. Ein neues Beispiel von der Regel, daß die Reaktionsfähigkeit einer Ver-

bindung während einer kristallographischen Umwandlung erhöht wird, wird gegeben ($\text{BaO} + \text{AgJ}$). Eine Reihe Umsetzungsmessungen bei Reaktionen von Erdalkalioxyden (BaO , CaO) mit Halogeniden von Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Pb^{++} und Ni^{++} werden mitgeteilt und der Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit im festen Zustande nachgewiesen und diskutiert; die Rolle der Ionen braucht dabei nicht notwendig eine direkte zu sein. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der Charakter dieser Reaktionen als Ionen- oder Nichtionenreaktionen leichter mit geschmolzenen als mit festen Halogeniden studiert wird.

Göteborg, Chalmers Technisches Institut, Chemisches Laboratorium III.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1931.

Über die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West-Java)

Von WILHELM GEILMANN und WILHELM BILTZ

Eine Präzisionsanalyse vulkanischen Schwefels lag bisher nicht vor. Dem einen der Verfasser dieser Notiz bot sich die Möglichkeit, am Papandajan bei Garoet Proben zu sammeln.¹⁾ Der Schwefel kommt dort in zwei Sorten²⁾ vor: einer gelben, wie sich herausstellte, ungemein reinen, und in einer grauen uneinheitlichen. Der gelbe Schwefel findet sich in weitem, wohl 20 m und mehr betragenden Umkreise um die tätigen Einzelkrater des vulkanischen Feldes in dichten, den Boden völlig bedeckenden Krusten. Der graue Schwefel bildet zumeist die Umgebung und den Inhalt von Schwefelsümpfen, die von dem mäßig zähflüssigen Material erfüllt sind, das von Wasserdampfblasen im Brodeln erhalten wird. Aus grauem Schwefel bestehen auch die eigenartigen, weit über mannshohen, hohlen Säulen oder Schlote. Die uns vorliegende Probe des gelben Schwefels bildete eine ziemlich leicht zerreibliche, hellgelbe, stellenweise etwas poröse, im allgemeinen grob kristalline Masse; an einigen Stellen erschien das Material hellrot bis orangerot. Auf einem Anschliff des grauen Schwefels erkennt man bei hundertfacher Vergrößerung in den dunklen Gefügeb Bestandteilen hier und da metallisch glänzende Kriställchen von quadratischem Querschnitt, wahrscheinlich Pyrit. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff löst sich aus den gelben und grauen Proben der Schwefel leicht und vollkommen fort.

Analyse des gelben Schwefels. Zur Bestimmung der Nebenbestandteile wurde der Schwefel entweder durch Verbrennen oder durch Lösen mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Außerdem wurde der in Wasser lösliche Teil der Probe analysiert. Beim Verbrennen

¹⁾ Für freundliche Gewährung von Rat und Hilfe bei der Bereisung der Vulkangebiete Javas und Balis möchte ich den Herren Dr. CH. E. STEHN und R. G. REIBER vom holländischen vulkanologischen Dienst Bandoeng, Java, meinen besten Dank aussprechen. W. BILTZ.

²⁾ Eine Beschreibung eines amorphen, arsenhaltigen, selenfreien Schwefels vom Papandajan gibt F. RINNE, Zbl. für Min., Geol. u. Paläont. 1902, 439.

bewährte sich eine Versuchsanordnung, die, ähnlich der Verbrennungsapparatur nach DENNSTEDT, aus zwei von Sauerstoff durchströmten, ineinander geschalteten Hartglasröhren bestand; in der inneren Röhre befand sich ein Porzellanschiffchen mit dem verbrennenden Schwefel; die noch unvollkommen verbrannten Abgase verbrannten dann vollständig in einer Flamme, die sich dort ausbildete, wo das innere Rohr in das äußere mündete. Die Nebenbestandteile wurden entweder als Rückstand oder aus den Abgasen in den Vorlagen quantitativ zurückgehalten. Es wurden in etwa 10 Anteilen insgesamt 100 g Schwefels verbrannt. Zur Herstellung des wäßrigen Auszuges ging man entweder vom Schwefel selbst aus und extrahierte 100 g des fein zerriebenen Pulvers mit heißem Wasser oder man befreite zunächst die Probe mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel und extrahierte den verbleibenden, hellen, fast weißen Rückstand mit Wasser. Die Lösung des gelben Schwefels in Schwefelkohlenstoff wurde einer fraktionierten Kristallisation unterworfen. Zunächst schied sich der Schwefel rein gelb ab; die späteren Kristallisationen erschienen fortschreitend stärker rötlich. Beim quantitativen Verbrennen dieses Schwefels erhielt man in der ersten Vorlage eine Trübung, die auf Selen deutete. Einwandfrei ließ sich dieses Element in dem aus der Lösung abgetrennten Niederschlage auf trockenem Wege und mikrochemisch erkennen. Das Selen liegt also mindestens zum Teile in seiner schwefelkohlenstofflöslichen Form vor, in welcher es sich mit Schwefel isomorph mischt. Das Gesamtergebnis enthält Tabelle 1.

Die Analyse des grauen Schwefels wurde ganz ähnlich durch Verbrennen und Extrahieren vorgenommen. Der bei der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff und Wasser verbleibende Rest besaß eine schwarze bis schwarzblaue Farbe und zeigte nach dem Trocknen den gleichen Glanz, wie man ihn von gepulvertem Pyrit kennt. Der Rückstand war in Salzsäure nicht löslich, wohl aber in Salpeter-Salzsäure. Der schließlich hierbei übrigbleibende Rest war grau und wurde erst nach dem Glühen schwach gelblich weiß. Weil vordem die Substanz keinerlei Glühprozeß durchgemacht hatte und erst hier die Entfärbung von grau nach weiß eintrat, entstand der Verdacht, es möchte die Graufärbung von organischer Substanz herrühren. Diese Vermutung bestätigte sich. Denn als man einen mit Schwefelkohlenstoff und Säure aus 25 g einer frischen Probe hergestellten Extraktionsrückstand auf einem von organischen Stoffen freien Asbestfilter sammelte, mit Alkohol und Äther wusch und

diesen bei 100° im Vakuum entfernte, gab der Rest beim Erhitzen mit Bleichromat Kohlensäure, die mit vorgelegtem Barytwasser sehr deutlich zu identifizieren war.

Tabelle 1
Analyse des gelben Schwefels
mg pro 100 g Schwefel

I. Verbrennungsprodukte		II. Mit Wasser extrahierbar (andere Probe als I):	
In HCl unlöslich	15,0 (88,7% SiO_2) ¹⁾		
Se	7,6		
As	6,2		
Sb	0,9		
Tl	etwa 8,0 ²⁾		
Cu	0,3 (mikrochem. Spur Pb)		
Zn	0,5		
Fe	3,8	FeO	0,13 (mikrotitr. mit TiCl_3)
		Al_2O_3	0,17
Al_2O_3	1,2	—	—
TiO_2	0,1 (kolorimetrisch)	—	—
P_2O_5	0,0	CaO	1,6
CaO	3,0	—	—
MnO	0,1 (kolorimetrisch)	—	—
MgO	etwa 0,1	Na_2O	0,9
Na_2O	8,5	K_2O	1,0
K_2O	3,9	Li_2O	etwa 1,0 (spektralanalyt.)
Li_2O	etwa 3,5 (spektralanalytisch) ²⁾	SO_3	4,8
—	—	Cl	1,1
—	—	B_2O_3	Spur
—	—		10,7
	62,7		
	+ ~ 5,9 ($\text{SO}_3 + \text{Cl}$)	F	Spur im Rückstande des CS_2 - und H_2O - Extraktes
	69		

Verbleibt also: 99,93% reiner Schwefel

¹⁾ Ferner 10,3% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, sehr wenig Fe_2O_3 ; qualitativ nachgewiesen Ca, Na, K.

²⁾ Im Sonderversuch bestimmt. Eine Lösung des Verbrennungsproduktes von 50 g Schwefel im HCl/HNO_3 wurde auf 5 cm³ eingengt und das Funkenspektrum der Lösung mit dem einer Lösung bekannten Tl-Gehaltes verglichen. Der Vergleich der Linien 5350 ließ auf einen Tl-Gehalt von 7,5 mg pro 100 g Schwefel schließen, der von Linie 2768 auf 7,5—10 mg. Eine spektroskopische Prüfung eines Schwefelkohlenstoff-Extraktionsrückstandes von 25 g Schwefel ergab 6—8 mg Tl pro 100 g Schwefel. Eine Fällung von Thallium als TlI aus einer Lösung des Verbrennungsproduktes von 50 g ergab 8,2 mg Tl pro 100 g Schwefel.

Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

Auswertung. Unsere Durchschnittsprobe des gelben Schwefels enthielt über 99,9% des reinen Elementes; der Hauptteil der Fremdstoffe besteht aus Kieselsäure; das Interesse lenkt

Tabelle 2

Analyse des grauen Schwefels
mg pro 100 g Schwefel

I. Verbrennungs- produkte		II. Mit Wasser ex- trahierbar ¹⁾ (Sonderprobe)		III. Im Rückstande von der Extraktion mit H ₂ O (Dieselbe Probe wie II) u. a.	
In HCl unlöslich	4947,6 ²⁾	FeO	44,3		
Se	6,9	Fe ₂ O ₃	2,3 ⁸⁾	TiO ₂	5,3
As	0,9	Al ₂ O ₃	18,7	Li ₂ O	etwa 2,5 ³⁾
Sb	0,3	TiO ₂	0,5	Tl	etwa 0,8 ³⁾
Tl	etwa 0,5 ³⁾	CaO	69,3	F	Spur
Cu	0,8 ⁴⁾	MnO	0,2 ⁷⁾	Kohlenstoff	deutlich
Zn	0,2 ⁵⁾	Na ₂ O	22,0		
Fe	253,2	K ₂ O	14,9		
Al ₂ O ₃	366,1	Li ₂ O	etwa 0,8 ³⁾		
TiO ₂	13,0	SO ₃	268,0		
P ₂ O ₅	0,5	Cl	23,1		
CaO	41,3 ⁶⁾	B ₂ O ₃	Spur		
MnO	0,2 ⁷⁾		464,1		
MgO	etwa 0,1				
Na ₂ O	30,7				
K ₂ O	16,8				
Li ₂ O	etwa 2,5 ³⁾				
	5681,6				
	+ ~ 291 (SO ₃ + Cl)				
	5972				

Verbleibt rund 94,0% reiner Schwefel.

¹⁾ Die Ungleichmäßigkeit des Materials schließt den strengen Vergleich der vorgenommenen verschiedenen Analysen aus; so erklärt es sich beispielsweise, daß im wäßrigen Extrakt mehr Ca vorliegt, als im Verbrennungsrückstande bei der Gesamtanalyse.

²⁾ Analyse dieses Rückstandes

SiO ₂	94,01%
Al ₂ O ₃	0,25
Fe ₂ O ₃	1,28
TiO ₂	2,75
CaO (Spur Ba, Sr)	0,31
MgO	0,20
	98,80%

Übertrag: 98,80%

Na ₂ O	0,22
K ₂ O	0,20
Li ₂ O	Spur
MnO	0,03
P ₂ O ₅	0,02
SO ₃	0,14
Glühverlust (Hygroskop. H ₂ O)	0,53
	99,94%

³⁾ Spektroskop. best.

⁴⁾ Mikrochemisch Spur Pb.

⁵⁾ Mikrochemisch Spur Co.

⁶⁾ Spektroskopisch Spur Sr.

⁷⁾ Kolorimetrisch.

⁸⁾ Mikrochemisch titriert mit TiCl₃.

sich auf Nebenbestandteile, die nur in Tausendstel Prozenten vorliegen. Neben den landläufigen, aber im allgemeinen nur in sehr geringer Menge vorhandenen Stoffen, überwiegen unter diesen: Lithium, Selen, Arsen und Thallium. Das Lithium findet

sich z. T. als Chlorid oder Sulfat neben Gips im wäßrigen Auszuge; z. T. verbleibt es aber auch in dem nur durch Säure aufschließbaren Teil. Das Selen ist, wie bereits bemerkt, zu einem großen Teile in Schwefelkohlenstoff löslich. Das Thallium, das 13% der Gesamtfremdstoffe ausmacht, liegt aller Wahrscheinlichkeit nach als eine Verbindung vom Typus des dem Miargyrit isomorphen Minerals Lorandit vor¹⁾, eines Thallometathioarsenits, TlAsS_2 . Hierfür spricht folgendes: 1. Die Thalliumverbindung ist wasserunlöslich. 2. Thallium wird in der mehr als äquivalenten Menge von Arsen begleitet. 3. Thallium liegt nicht als freies Sulfid vor; denn die thalliumführenden Anteile und Rückstände sind nicht schwarz, sondern hell oder hellrötlich. 4. Ein synthetischer Lorandit, mit überschüssigem Schwefel zusammengeschmolzen, erteilte diesem eben die Farbe, die wir in den Extraktionsrückständen von vulkanischem Schwefel beobachteten und die auch die obenerwähnten Flecke in den frischen Schwefelproben aufwiesen. 5. Die rosafarbigten Stellen des Vulkanschwefels und die hellgelbe Hauptmasse wurden getrennt qualitativ auf Thallium geprüft; die ersteren waren thalliumreich, in der letzteren ließ sich das Element nicht mit Sicherheit nachweisen. 6. Wie orientierende Handversuche zeigten, scheint die Flüchtigkeit des Thalliumsulfids durch Anwesenheit von Arsensulfid etwas erhöht zu werden.

In nur ganz untergeordneter Menge waren die Schwermetalle Antimon, Blei, Kupfer und Zink zu entdecken.

Der Hauptfremdstoff im grauen Schwefel ist eine an Titansäure überraschend reiche Kieselsäure. Ein Äquivalenzvergleich der wasserlöslichen basischen und sauren Anteile ergibt einen Überschuß an Säure, wie ja auch die Lösung saure Reaktion zeigte. Die Salze des wäßrigen Auszuges können der Hauptsache nach als Gips, Steinsalz, Ferrosulfat und Alaun angesprochen werden. Ferrisalz liegt dem reduzierenden Charakter des gesamten vulkanischen Schwefelmilieus entsprechend nur ganz untergeordnet und sicherlich sekundär vor. Der Alaun geht z. T. in die Pflanzen der Umgebung des Kraters über.²⁾ Es spricht für die vortreffliche Beobachtungsgabe der Javaner, daß sie sich diesen Umstand zunutze gemacht haben; denn bei der Batikfärberei verwendeten sie die Asche

¹⁾ Außer diesem Doppelsulfid sind ähnliche synthetisch von G. CANNERI u. L. FERNANDES, Chem. Zbl. 1925, II, 1138, erhalten worden.

²⁾ Mitteilung Herrn Dr. FABER's, des Direktors des Botanischen Gartens in Buitenzorg.

der Vulkanpflanzen als Beizmittel. Der wasserunlösliche säurelösliche Teil des grauen Schwefels enthält, verglichen mit dem säureunlöslichen Rückstand, ziemlich viel Aluminiumoxyd; es sind also säure-zersetzliche Tonerdesilikate, die hier gefördert werden. Als charakteristische Bestandteile in dem wasserunlöslichen Anteil waren bereits genannt: organische Substanz¹⁾ und Pyrit. Selen, Arsen, Lithium und Thallium sind in dem grauen Schwefel viel seltener, als im gelben.

Mit dem hier, wie bei vielen Schlüssen der Vulkanologie, gebotenen Vorbehalte wird man sich also folgendes Bild der Vorgeschichte dieses Schwefels machen können: Das Material entstammt wahrscheinlich einem thalliumführenden Pyrit; es hat mit einem bituminösen, lithiumhaltigen, titanreichen Gestein (wahrscheinlich einem Schiefer) in Berührung gestanden. Die Temperatur oder die Anwesenheit von Reagentien hat bewirkt, daß dieser Ton säureaufschließbar wurde. Größere Mengen von Halogeniden, Ammoniumsalzen, Borsäure und anderen freien Säuren fehlen. Auch chemisch erweist sich der Vulkan als in dem gealterten Zustande der Solfataren- bzw. Schwefelwasserstoff-Fumarolen-Tätigkeit. Der Schwefel hat eine Sublimation und Resublimation erfahren. Dabei sind die flüchtigen Stoffe (am kennzeichnendsten sind hier die Thallium- und Lithiumverbindungen) angereichert.

Eine Regel der Vulkanologie besagt, daß die Art der Exhalationen nur wenig charakteristisch ist für die Örtlichkeit, aber in hohem Maße für den Zustand des Vulkans, d. h. also u. a. für seine Temperatur. Hiernach sollte man erwarten, daß an anderen Vulkanen, deren Zustand dem des Papandajan vergleichbar ist, ähnliche Stoffe

¹⁾ Dieses Vorkommen kohlehaltiger Substanz im Schwefel ist keineswegs ein Unikum. Herr B. NEUMANN, Breslau, machte uns freundlicherweise auf seine Ergebnisse bei der Untersuchung schwarzer bis schwarzgrüner Proben vulkanischen Schwefels aus Mexiko aufmerksam (Z. angew. Chemie 30 [1917], 165). Der Kohlenstoffgehalt lag bei 0,13 bis 0,77%, also wesentlich höher als bei dem javanischen Schwefel. Immerhin bleibt, worauf B. NEUMANN hinwies, das Färbevermögen relativ kleiner Kohlenstoffmengen hier, wie bei dem präparativ hergestellten „schwarzen Schwefel“ des Laboratoriums, auffällig; es ordnet sich ähnlichen Wirkungen in Lösungen kolloidal verteilter Stoffe zu. Im Zusammenhange mit der Frage der Entstehung des kohlenstoffhaltigen Schwefels in der Natur scheint bedeutsam, daß, wie ganz neuerdings gefunden wurde (F. E. WRIGHT u. E. T. ALLEN, Papers from the Geophys. Laboratory Nr. 707 [1930]; Amer. Mineralogist 15, Nr. 5 [1930]), im Gelände der heißen Quellen Kaliforniens ein fester Kohlenwasserstoff als besondere Mineralspezies auftritt, die man Curtisite genannt hat.

aufgefunden werden. Für Lithium ist das allgemein bekannt. Für Thallium war uns nur eine Notiz über den spektroskopischen Nachweis in einem nicht näher gekennzeichneten Sublimationsprodukte des Vesuvs zugänglich¹⁾ und eine Bemerkung über das Vorkommen dieses Elementes in Lava-Breccien von der Insel Volcano.²⁾ Die Vulkane sortieren die Stoffe nach ihrer Sublimierbarkeit. Eine Anreicherung des Thalliums auf diesem Wege ist ja auch von technischen Prozessen und von analytischen Vorschriften her bekannt.

¹⁾ Ber. 5 (1875), 436.

²⁾ Compt. rend. 94, 457; Jahresber. 1882, 1531.

Hannover, Technische Hochschule. Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1931.

Berichtigung

zur Arbeit M. C. NEUBURGER: „Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Niob“. Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931) 221.

In Tabelle 2 unter $\sin^2 \vartheta$ soll der letzte Wert heißen 0,85648 und unter $\frac{\sin^2 \vartheta}{\sum h^2}$ 0,08565.

